Band 190 Heft 1 u. 2

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann und **Wilhelm Biltz**
Göttingen Hannover und Göttingen

LEIPZIG — VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—
Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80
Ausgegeben am 23. Mai 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

Seite

LOTHAR BIRCKENBACH und KARL HUTTNER-Clausthal: Über die Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride. (Zugleich VI. Mitteilung über Pseudohalogene). Mit einer Figur im Text. (12. Februar 1930.) . . 1

KARL HUTTNER und SIEGFRIED KNAPPE-Clausthal: Zur Raum-Chemie der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride. (Zugleich VII. Mitteilung in der von L. BIRCKENBACH und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe über Pseudohalogene.) Mit einer Figur im Text. (12. Februar 1930.) 27

LOTHAR BIRCKENBACH und KARL HUTTNER-Clausthal: Über die Beweglichkeit der Pseudohalogen-Ionen der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride (OCN, SCN, SeCN, $N(CN)_2$, $C(CN)_3$) und die Beweglichkeit des Azid-Ions. (Zugleich VIII Mitteilung über Pseudohalogene). Mit einer Figur im Text. (12. Februar 1930.) 38

G. TAMMANN-Göttingen: Die Differenz der Wärmeinhalte eines Kristalls und seiner Schmelze im Vergleich zu den Temperaturen des Erweichens des Glases und des Schmelzens des Kristalls. Mit 7 Figuren im Text. (9. März 1930.) 48

G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Über die Destillation von Metallen im Hochvakuum und den Nachweis von kleinen Mengen fremder Metalle. Mit 3 Figuren im Text. (11. März 1930.) 53

PANTA S. TUTUNDŽIĆ-Belgrad: Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung. (10. März 1930.) 59

WILHELM JANDER und W. STAMM-Würzburg: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. V. Mitteilung. Über den Einfluß von Gasen auf die Reaktionen im festen Zustande. Mit 6 Figuren im Text. (24. Februar 1930.) 65

E. ABEL, O. REDLICH und F. SPAUSTA-Wien: Über das ternäre System Blei-Antimon-Magnesiumantimonid. Mit 13 Figuren im Text. (13. März 1930.) 79

JULIUS MEYER und V. WURM-Breslau: Über die Zersetzung der Selenbromwasserstoffsäure und ihrer Salze. (25. März 1930.) 90

J. TAUSZ und H. GÖRLACHER-Karlsruhe i. B.: Über die Oxydation des Phosphors durch Sauerstoff. Mit 9 Figuren im Text. (10. März 1930.) 95

B. GARRE und A. MÜLLER-Danzig-Langfuhr: Die Rekristallisation von Blei. Mit 2 Figuren im Text. (16. März 1930.) 120

WILHELM KLEMM, KARL MEISEL und HANS ULRICH v. VOGEL-Hannover: Über die Sulfide der seltenen Erden. Mit 3 Figuren im Text. (28. Februar 1930.) 123

HEINRICH THIELE-Kiel: Graphit und Graphitsäure. Mit 2 Figuren im Text. (5. März 1930.) 145

WILHELM BILTZ und ROBERT JUZA-Hannover u. Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 51. Über den thermischen Zerfall von PtS_2, PtS und CuS. Mit 6 Figuren im Text. (22. März 1930.) 161

H. v. WARTENBERG und H. WERTH-Danzig-Langfuhr: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde II. Mit 5 Figuren im Text. (18. März 1930.) 178

H. v. WARTENBEG-Danzig-Langfuhr: Über die Beschleunigung der Glasversilberung mit Zinnchlorür. (Nach Versuchen von WOLLENBERG, A. MÜLLER und BOBJAK). (18. März 1930.) 185

A. v. GROSSE-Berlin: Über das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endproduktes der Actiniumzerfallsreihe. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn F. LOTZE.) (27. März 1930.) 188

FRANZ LOTZE-Göttingen: Zur Frage des Atomgewichts des Actiniumbleis. (Erwiderung auf A. v. GROSSE's Kritik meiner Arbeit: „Über das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endprodukts der Actiniumzerfallsreihe"). (1. April 1930.) 190

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann und **Wilhelm Biltz**

Göttingen — Hannover und Göttingen

Hundertneunzigster Band

Mit 117 Figuren im Text

1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Lit
Harr.

Inhalts-Verzeichnis

Original-Abhandlungen

Heft 1 und 2: Ausgegeben am 23. Mai 1930

Seite

LOTHAR BIRCKENBACH und KARL HUTTNER-Clausthal: Über die Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride. (Zugleich VI. Mitteilung über Pseudohalogene). Mit einer Figur im Text. (12. Februar 1930.) . . 1

KARL HUTTNER und SIEGFRIED KNAPPE-Clausthal: Zur Raum-Chemie der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride. (Zugleich VII. Mitteilung in der von L. BIRCKENBACH und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe über Pseudohalogene.) Mit einer Figur im Text. (12. Februar 1930.) 27

LOTHAR BIRCKENBACH und KARL HUTTNER-Clausthal: Über die Beweglichkeit der Pseudohalogen-Ionen der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride (OCN, SCN, SeCN, $N(CN)_2$, $C(CN)_3$) und die Beweglichkeit des Azid-Ions. (Zugleich VIII. Mitteilung über Pseudohalogene). Mit einer Figur im Text. (12. Februar 1930.) 38

G. TAMMANN-Göttingen: Die Differenz der Wärmeinhalte eines Kristalls und seiner Schmelze im Vergleich zu den Temperaturen des Erweichens des Glases und des Schmelzens des Kristalls. Mit 7 Figuren im Text. (9. März 1930.) 48

G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Über die Destillation von Metallen im Hochvakuum und den Nachweis von kleinen Mengen fremder Metalle. Mit 3 Figuren im Text. (11. März 1930.) 53

PANTA S. TUTUNDŽIĆ-Belgrad: Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung. (10. März 1930.) 59

WILHELM JANDER und W. STAMM-Würzburg: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. V. Mitteilung. Über den Einfluß von Gasen auf die Reaktionen im festen Zustande. Mit 6 Figuren im Text. (24. Februar 1930.) 65

E. ABEL, O. REDLICH und F. SPAUSTA-Wien: Über das ternäre System Blei-Antimon-Magnesiumantimonid. Mit 13 Figuren im Text. (13. März 1930.) 79

JULIUS MEYER und V. WURM-Breslau: Über die Zersetzung der Selenbromwasserstoffsäure und ihrer Salze. (25. März 1930.) 90

J. TAUSZ und H. GÖRLACHER-Karlsruhe i. B.: Über die Oxydation des Phosphors durch Sauerstoff. Mit 9 Figuren im Text. (10. März 1930.) 95

B. GARRE und A. MÜLLER-Danzig-Langfuhr: Die Rekristallisation von Blei. Mit 2 Figuren im Text. (16. März 1930.) 120

WILHELM KLEMM, KARL MEISEL und HANS ULRICH v. VOGEL-Hannover: Über die Sulfide der seltenen Erden. Mit 3 Figuren im Text. (28. Februar 1930.) 123

HEINRICH THIELE-Kiel: Graphit und Graphitsäure. Mit 2 Figuren im Text. (5. März 1930.) 145

WILHELM BILTZ und ROBERT JUZA-Hannover u. Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 51. Über den thermischen Zerfall von PtS_2, PtS und CuS. Mit 6 Figuren im Text. (22. März 1930.) 161

H. v. WARTENBERG und H. WERTH-Danzig-Langfuhr: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde II. Mit 5 Figuren im Text. (18. März 1930.) 178

H. v. WARTENBEG-Danzig-Langfuhr: Über die Beschleunigung der Glasversilberung mit Zinnchlorür. (Nach Versuchen von WOLLENBERG, A. MÜLLER und BOBJAK). (18. März 1930.) 185

A. v. GROSSE-Berlin: Über das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endproduktes der Actiniumzerfallsreihe. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn F. LOTZE.) (27. März 1930.) 188

FRANZ LOTZE-Göttingen: Zur Frage des Atomgewichts des Actiniumbleis. (Erwiderung auf A. v. GROSSE's Kritik meiner Arbeit: „Über das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endprodukts der Actiniumzerfallsreihe"). (1. April 1930.) 190

a.L.H.

Seite

Heft 3: Ausgegeben am 30. Mai 1930

WALTER HIEBER und GEORG BADER-Heidelberg: Über Metallcarbonyle. VI. Neuartige Kohlenoxydverbindungen von Eisenhalogeniden und ihre chemische Charakterisierung. Mit einer Figur im Text. (27. März 1930.) 193

WALTER HIEBER, KARL RIES und GEORG BADER-Heidelberg: Über Metallcarbonyle. VII. Über die Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds in seinen Metallsalz-Verbindungen und in den Metallcarbonylen. (27. März 1930.) 215

G. TAMMANN und A. ROHMANN-Göttingen: Zur Additivität der spezifischen Wärmen kristallisierter Verbindungen. Mit 3 Figuren im Text. (26. März 1930.) 227

KARL MEISEL-Hannover: Die Kristallstruktur des Niob. (23. März 1930.) 237

ROBERT HÖLTJE-Freiberg: Über Anlagerungsverbindungen des Phosphorwasserstoffs. 1. Mitteilung. Mit 9 Figuren im Text. (7. April 1930) 241

OTTO RUFF und WALTER MENZEL-Breslau: Das Sauerstofffluorid OF_2. Mit 3 Figuren im Text. (24. März 1930.) 257

OTTO RUFF und KLAUS CLUSIUS-Breslau: Die Schmelztemperaturen des Sauerstoff-2-fluorids und Stickstoff-3-fluorids. Mit 2 Figuren im Text. (24. März 1930.) 267

OTTO RUFF und HERBERT KRUG-Breslau: Über ein neues Chlorfluorid–ClF_3. Mit einer Figur im Text. (28. März 1930) 270

M. BELENKY und W. P. JUSE-Baku: Zur Photochemie des Silbernitrits. Mit 2 Figuren im Text. (19. Oktober 1930.) 277

R. WEINLAND und J. LINDNER-Würzburg: Über Verbindungen mit Trichromi-hexapropionato-(formiato)-fluoro-Komplexen. (9. April 1930.) 285

MASUMI CHIKASCHIGE und DENZO UNO-Kioto (Japan): Die Beziehungen zwischen der Farbe und dem Feingefüge der Legierungen. IV. Eisen–Kohlenstoff–Legierungen. Mit 13 Figuren im Text. (6. Februar 1930.) 303

W. KRINGS und J. KEMPKENS-Aachen: Über die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen. II. Mit einer Figur im Text. (26. März 1930.) 313

Heft 4: Ausgegeben am 17. Juni 1930

A. HANTZSCH und K. BERGER-Leipzig: Über Nitrosylperchlorat und Nitrosylsulfat sowie ihre farbigen Reduktionsprodukte. Mit 2 Figuren im Text. (17. April 1930.) 321

M. BOBTELSKY-Jerusalem: Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Chromsäure und Jodwasserstoff in Gegenwart von neutralen Elektrolyten. Mit einer Figur im Text. (16. März 1930.) 337

M. BOBTELSKY und R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA-Jerusalem: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff mittels Arsensäure in Gegenwart von Säuren und Salzen. (16. März 1930.) 346

G. F. HÜTTIG und R. MYTYZEK-Prag: Das System Cadmiumoxyd/Wasser. Mit 5 Figuren im Text. (14. April 1930.) 353

G. F. HÜTTIG und K. TOISCHER-Prag: Das System Berylliumoxyd/Wasser. Mit 4 Figuren im Text. (14. April 1930.) 364

I. SAWAI und M. NISHIDA-Kyoto: Über die Schrumpfungskraft der Blattmetalle bei hoher Temperatur. Mit 10 Figuren im Text. (17. März 1930.) 375

R. BRUNNER-Wien: Neue Verbindungen und Reaktionen aus der Nitroprussidreihe. (15. April 1930.) 384

W. JANDER-Würzburg: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. (9. April 1930.) 397

H. GINSBERG und G. HOLDER-Lautawerk: Zur Kenntnis des Titanfluorkaliums, K_2TiF_6, und die Darstellung eines Oxyfluorids der Titanfluorwasserstoffsäure. I. Mit einer Figur im Text. (16. April 1930.) 407

N. R. DHAR und W. V. BHAGWAT-Allahabad (Indien): Einfluß der Intensität und Wellenlänge der einfallenden Strahlung auf die photochemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor. (17. März 1930.) 415

S. GHOSH und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Verhalten von Kieselsäure, Vanadinsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Antimonsäure und Tellursäure im Kolloidzustand. (17. März 1930.) 421

E. MÜLLER und A. LUBER-Heidelberg: Berichtigung zu der Abhandlung: Über die Dissoziation der Kohlensäure und über ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck. (24. Mai 1930.) 427

Preisaufgabe der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. (5. Mai 1930.) 428

Über die Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride

(Zugleich VI. Mitteilung über Pseudohalogene)[1])

Von Lothar Birckenbach und Karl Huttner

Mit einer Figur im Text

Nach H. G. Grimm[2]) können die Atomgruppen, welche sich von den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und ihren Homologen durch schrittweise gedachte Aufnahme von Wasserstoff herleiten, zu Reihen von Pseudoatomen gleicher Wertigkeit vereinigt werden, welche in gewissen physikalischen, teils auch in chemischen Eigenschaften Verwandtschaft mit den gleichwertigen Elementen des periodischen Systems zeigen. So sind z. B. die flüchtigen Hydride Fluorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Methan den Edelgasen, die negativ-einwertigen Pseudoatome OH, NH_2 und CH_3 den Halogenen vergleichbar.

Vornehmlich sind es Ähnlichkeiten der Größe, der Feldwirkung im Kristallverbande, welche die Pseudoatome jeder Reihe miteinander verknüpfen. Sie bedingen die bekannte Isomorphie von Fluor und Hydroxyl, nach H. G. Grimm[3]) die gegenseitige isomorphe Vertretbarkeit von OH, NH_2, CH_3, Cl. Gegenüber den Wirkungen ähnlicher Raumbeanspruchung stehen im allgemeinen chemische Analogien zurück, um so mehr, je wasserstoffärmer die Pseudoatome sind, prägen sich aber mit zunehmendem Wasserstoffgehalt aus, so daß im Ammonium z. B. ein den Alkalien eng verwandtes Pseudoatom erscheint[4]).

Tritt nun an Stelle des Wasserstoffs in den Pseudoatomen der Hydridreihe die einwertige Cyangruppe, so entstehen wiederum

---

[1]) Die früheren Mitteilungen sind i. d. Ber. veröffentlicht.

[2]) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31** (1925), 474; Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **24** (1927), 519, 525; Naturwiss. **17** (1929), 557.

[3]) H. G. Grimm, Naturwiss. **17** (1929), 557; vgl. auch V. Villiger, Ber. **61** (1928), 2596.

[4]) Auch können die jüngsten Versuche von F. Paneth u. W. Hofeditz, Ber. **62** (1929), 1335, herangezogen werden, nach denen freies Methyl auf Metalle unter Bildung von Metall-Methylen einwirkt und darin an die Halogene erinnert.

Reihen von Pseudoatomen gleicher Wertigkeit. W. Madelung[1]) gab einen wesentlichen Hinweis auf Regelmäßigkeiten innerhalb dieser Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride, welche im folgenden eingehend behandelt werden. Zugleich wird dabei auf die von W. Madelung bereits gestreiften, deutlichen Analogien verwiesen, welche von den nitro-substituierten Pseudoatomen der Hydride bekannt sind. Die cyan-haltigen Pseudoatome lassen sich nach dem Schema von H. G. Grimm[2]) zusammenfassen und die Tatsachen, welche diese Darstellung (siehe unten) rechtfertigen, so ausdrücken: Die gleichwertigen cyan-haltigen Pseudoatome sind einander chemisch ähnlich.

Auch die modifizierte Prägung des Verschiebungssatzes von H. G. Grimm[2]) ist zum Teil anwendbar: „Die bis zu 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente verändern durch Aufnahme von a-(= 1, 2, 3, 4) Cyangruppen ihre chemischen Eigenschaften derart, daß sie sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der um a-Stellen im periodischen System rechts von ihnen stehenden Elemente chemisch ähnlich sind."

IV	V	VI	VII	0
≡ C 4	≡ N 5 ≡C—CN 8+5	= O 6 =N—CN 8+6 $=C(CN)_2$ 3×8+6	— F 7 —O—CN 8+7 $—N(CN)_2$ 2×8+7 $—C(CN)_3$ 3×8+7	Ne 8 F—CN 2×8 $O(CN)_2$ 3×8 $N(CN)_3$ 4×8 $C(CN)_4$ 5×8
—4	—3	—2	—1	0

Ähnlichkeiten der Raum-Beanspruchung fallen in den chemisch vergleichbaren Reihen zwar fort; denn das Volumen des (CN)-Liganden tritt nicht in demselben Maße gegenüber dem Zentralatom zurück, wie das Volumen des Wasserstoffs. Dafür verbinden aber chemische Analogien die gleichwertigen Reste zum Teil um so bestimmter; sie erreichen ihr Maximum in der Reihe der einwertigen Reste, der Pseudohalogene. In den folgenden mit I, II und 0

[1]) W. Madelung u. E. Kern, Lieb. Ann. **427** (1922), 1; W. Madelung, Lieb. Ann. **427** (1922), 35.

[2]) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31** (1925), 474; Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **24** (1927), 525; Naturwiss. **17** (1929), 557.

bezeichneten Kapiteln werden die Zusammenhänge der ein-, zwei- und null-wertigen Pseudoatome behandelt.

I.

Die Wasserstoffverbindungen der negativ-einwertigen Reste: Oxycyan-, Rhodan-, Selenocyan-, Dicyanimid-[1]) und Tricyanmethyl-Wasserstoff[2]), sind in wäßriger Lösung starke Säuren wie die Halogenwasserstoffe. Die freien Reste Rhodan[3]) und Selenocyan[4]) sind dargestellt und ihre Halogen-Ähnlichkeit, ihre Befähigung zur Polyhalogenid-Bildung[5]) ist erwiesen. Die Elektrolyse von Kaliumcyanat in Methylalkohol[4]), die von Ammoniumdicyanimid und -tricyanmethyl, im gleichen Solvens bei -70^0 ausgeführt, liefert Anoden-Lösungen, deren oxydierende Wirkung den Schluß zuläßt, daß primär die freien Pseudohalogene $[OCN]_2$, $[N(CN)_2]_2$, $[C(CN)_3]_2$ entstehen. Bei solchen Versuchen konnte, ausgehend von n/10-Lösungen des Ammonium-dicyanimides, wie des Ammonium-tricyanmethyls ein Oxydations-Titer der von der Kathode durch eine Tonzelle getrennten Anoden-Lösungen von 0,4- bzw. 0,32-n/10, gemessen an der Jodausscheidung aus zugefügtem Ammoniumjodid, erreicht werden. Bis zu 40% bzw. 32% der Salze waren demnach elektrolysiert.

Die Halogen-Derivate der Säuren, wie an den Oxycyanhalogenen[6]) und am Brom-tricyanmethyl[7]) gezeigt wurde, ebenso die Halogen-Abkömmlinge des Trinitromethylwasserstoffs[8]) sind den Halogenen und Mischhalogenen vergleichbar. An olefinische Bindungen werden Jod-oxycyan[6]), Brom-trinitromethyl[9]), und Brom-tricyanmethyl[7]) wie Rhodan[10]), nach Art der Halogene, addiert. Die

---

[1]) Ch. Mauguin u. L. J. Simon, Compt. rend. Acad. Sciences **170** (1920), 999; W. Madelung u. E. Kern, l. c. Um den Zusammenhang mit den übrigen Bezeichnungen zu wahren, wird zum Zweck der Betonung ihres Säure-Charakters die Verbindung $H \cdot N(CN)_2$ Dicyanimid-Wasserstoff genannt.

[2]) Hantszch u. Osswald, Ber. **32** (1899), 641; Birckenbach u. Huttner, Ber. **62** (1929), 153.

[3]) Söderbäck, Lieb. Ann. **419** (1919), 217.

[4]) Birckenbach u. Kellermann, Ber. **58** (1925), 786.

[5]) H. Kerstein u. K. Hoffmann, Ber. **57** (1924), 491; Birckenbach u. Kellermann, Ber. **58** (1925), 2377.

[6]) Birckenbach u. Linhard, Ber. **62** (1929), 2261.

[7]) Birckenbach u. Huttner, Ber. **62** (1929), 153.

[8]) Birckenbach u. Huttner, gemeinsam mit Stein, Ber. **62** (1929), 2065.

[9]) E. Schmidt, Ber. **55** (1922), 2104.

[10]) H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **33** (1923), 139; Bruson u. Calvert, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 1735.

Hydrolysen-Konstanten des Brom-tricyanmethyls, des Chlor-, Brom- und Jod-trinitromethyls folgen der Massenwirkungs-Gleichung für die Halogen-Hydrolyse[1]). Der weitgehende Zerfall von Jodtrinitromethyl in Wasser erlaubt den Vergleich mit dem Mischhalogen Chlorjod. Auf die Vergleichbarkeit der Hypohalogenit abspaltenden Halogenverbindungen von Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Derivaten miteinander und mit den Halogenen wurde bereits früher hingewiesen.[1])

Die Kaliumsalze der Pseudohalogene Oxycyan, Dicyanimid und Tricyanmethyl zeigen in der wäßrigen n/10-Lösung ähnlich hohe Zersetzungs-Spannungen[2]) wie die Salze der beiden ersten Halogene Fluor und Chlor. Ihnen ordnen sich auch die Reste der Salpetersäure und der Trinitromethyl-Wasserstoffsäure zu, der Nitroverbindungen also, welche der Cyansäure und Tricyanmethyl-wasserstoffsäure entsprechen[3]).

	F'	Cl'	OCN'	$N(CN)_2'$	$C(CN)_3'$	ONO_2'	$C(NO_2)_3'$
Volt	2,3	2,0	2,0	2,3	2,1	2,3	2,0

Die Pseudohalogene Oxycyan, Rhodan und Selenocyan gehören nach ihren Affinitäten, aus Zersetzungs-Spannungsmessungen[3]) der wäßrigen n/10-Lösungen hergeleitet, so zueinander, daß das Oxycyan dem Chlor, Rhodan dem Brom, Selenocyan dem Jod gegenüberzustellen ist:

	OCN'	Cl'	SCN'	Br'	$SeCN'$	J'
Volt	2,0	2,0	1,5	1,7	1,1	1,2

Diese paarweise Zugehörigkeit erscheint durchweg. Besonders auffallend tritt sie bei dem Vergleich der Ionenbeweglichkeit hervor[4]).

Zwischen Bildungswärme und Molarvolumen der Chlor-, Brom- und Jodsalze besteht, worauf O. Schütz und F. Ephraim[5])

[1]) Birckenbach und Huttner, l. c.

[2]) Vgl. Fußnoten [4]), [6]), [7]), [8]) auf S. 3 und Beschreibung der Versuche.

[3]) Über die Formulierung des Nitrat-Restes als Oxynitro-Verbindung, vgl. H. S. Fry, Z. phys. Chem. **76** (1911), 385. Über einen neuen, den Raman-Effekt benutzenden Hinweis auf die mögliche Hydroxydnitro-Struktur ($HONO_2$) der Salpetersäure vgl. Dadieu u. Kohlrausch, Ber. **63** (1930), 267.

[4]) Vgl. unsere dritte Abhandlung.

[5]) O. Schütz u. F. Ephraim, Helv. chim. Acta **9** (1926), 920.

hinweisen, eine lineare Beziehung. Zwar sind die Bildungswärmen der Pseudohalogensalze der homologen Reihe Oxycyan–Rhodan–Selenocyan nicht bekannt, doch können die Zersetzungs-Spannungen als relatives Maß dafür gelten; diese, wie die der n/10-Kaliumhalogenid-Lösungen sind nachstehend mit den Molvolum-Werten der Kaliumsalze aufgeführt.

Salze	Molvolumen	Zersetzungs-Spannung = Volt
KF	23,4	2,3
KCl	37,5	2,0
KBr	43,3	1,7
KJ	53,2	1,2
KOCN	39,4	2,0
KSCN	51,6	1,5
KSeCN	61,5	1,1

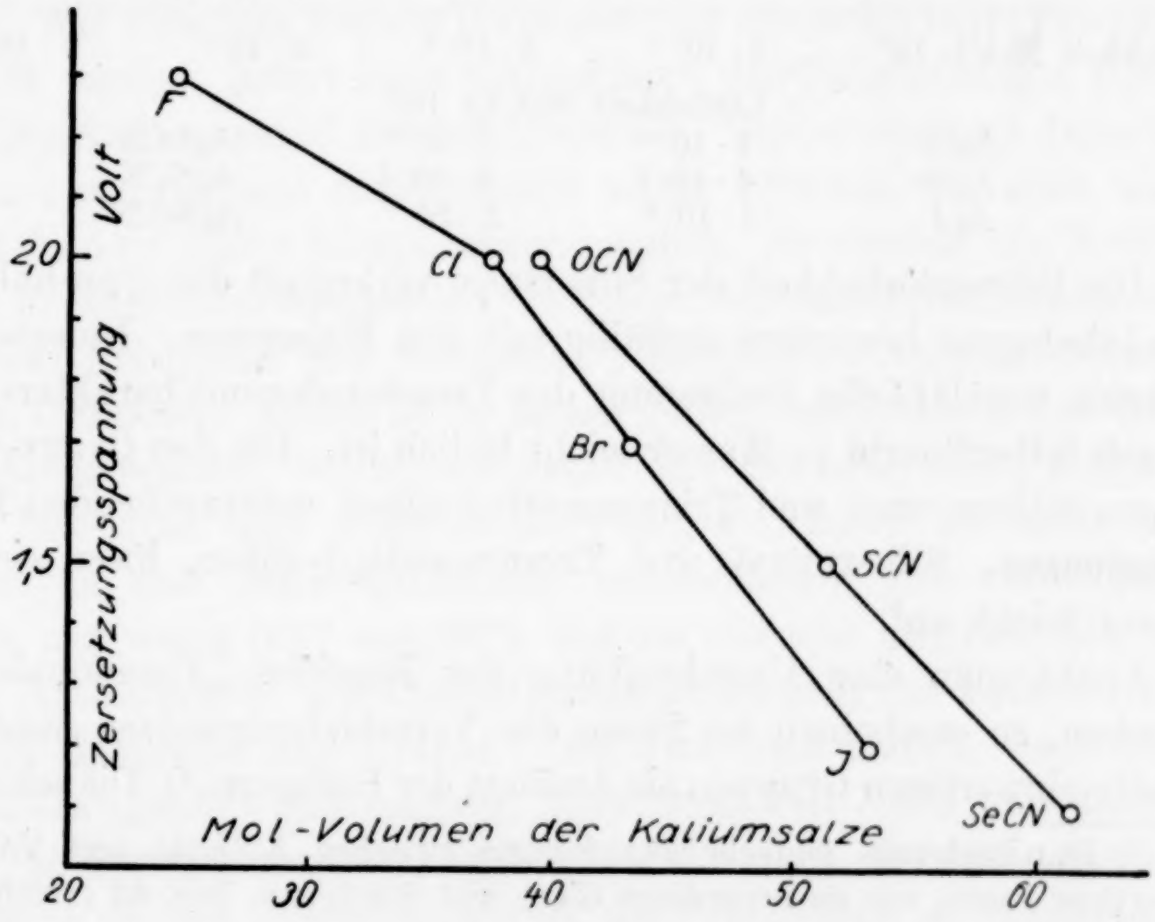


Fig. 1

Die Fig. 1 veranschaulicht die Zusammenhänge, welche den Schluß zulassen, daß auch die bei der Bildung der Pseudohalogensalze, aus Metall und Pseudohalogen, freiwerdende Wärme ebenso wie die Bildungswärme der Halogenide eine lineare Funktion der Molvolumina der Salze bzw. der Anionen-Volumina ist[1]). Der Satz gilt für die homo-

[1]) Bildungswärme und Molvolumen des Kaliumfluorids fügen sich ebensowenig der Linearbeziehung wie Zersetzungs-Spannung und Molvolumen. Bildungswärme und Zersetzungs-Spannung in der Reihe KF–KJ hingegen, wie geprüft wurde, stehen in linearem Zusammenhang.

loge Reihe Oxycyan–Rhodan–Selenocyan, nicht aber für Oxycyan–Dicyanimid–Tricyanmethyl. Trotz der vom Sauerstoff- zum Kohlenstoff-Abkömmling steigenden Raumbeanspruchung werden die unbekannten Bildungswärmen der Salze, entsprechend den etwa gleichen Affinitäten der Reste, voraussichtlich auch annähernd gleiche Beträge zeigen[1]).

Löslichkeit und Bildungswärme stehen in ursächlichem Zusammenhang[2]). Während die Sauerstoff-, Stickstoff-di- und Kohlenstoff-tri-cyansilbersalze in ihrer Löslichkeit, entsprechend der ähnlichen Affinität ihrer Anionen, die Größenordnung der Löslichkeit des Chlorsilbers beibehalten, fällt sie vom Silbercyanat zum Silberselenocyanid in etwa gleichem Maße ab, wie bei den Silberhalogeniden[3])

	AgCl	AgOCN	$AgN(CN)_2$	$AgC(CN)_3$
Löslichkeit Mol/L 18°..	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$

Löslichkeit Mol/L; 18°

AgCl	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	AgOCN
AgBr	$4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	AgSCN
AgJ	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	AgSeCN

Die Schwerlöslichkeit der Silbersalze verknüpft die cyan-haltigen Pseudohalogene besonders auffällig mit den Halogenen. Indessen ist sie keine unerläßliche Bedingung des Pseudohalogen-Charakters, wie ja auch Silberfluorid in Wasser leicht löslich ist. Die den Cyanverbindungen Silbercyanat und Tricyanmethyl-silber, entsprechenden **Nitroverbindungen**, Silbernitrat und Trinitromethyl-silber, lösen sich in Wasser leicht auf.

Sucht man eine Umschreibung des Begriffes „Pseudohalogen" zu geben, so erscheinen im Sinne des Verschiebungssatzes sämtliche negativ-einwertigen Gruppen als Analoga der Halogene.[4]) Die schärfere

[1]) Durchgehende, einfache Beziehungen zwischen Affinität und Volumen einwertiger Reste, wie sie neuerdings Gall und Schüppen, Ber. **63** (1930), 484, anzudeuten versuchten, bestehen demnach nicht.

[2]) Vgl. z. B. le Blanc, Lehrb. d. Elektrochem., Leipzig 1925, S. 375.

[3]) Die Löslichkeits-Daten der Silberhalogenide und des Silberrhodanids, wurden aus Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnommen. Die übrigen s. Beschreibung der Versuche.

[4]) Es sei hingewiesen auf das Chlortetroxyd (ClO_4) von M. Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 398, worüber ohnehin demnächst berichtet werden wird, und auf das Azocarbondisulfid $(CS_2N_3)_2$ von Brown, Hoel, Smith u. Swezey, Journ. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2541. Eine Zusammenfassung „Freie anorganische Radikale" ist von P. Walden u. L. F. Audrieth [Chem. Reviews **5** (1928), 339] kürzlich gegeben worden; vgl. auch P. Walden, „Radicaux libres et Corps non saturés", Eigendruck.

Abgrenzung des Vergleichs von Halogen und Pseudohalogen geschieht durch die Forderung ähnlicher Säurestärke ihrer Wasserstoffverbindungen. Doch zögert man wiederum nicht, den Azidrest, den Rest der schwächeren Stickstoffwasserstoffsäure (Dissoziations-Konstant. $2 \cdot 10^{-5}$), mit den Halogenen zu vergleichen, und die oxydierende Wirkung der Halogen-azide, Chlor-, Brom- und Jod-azid[1]), legt die Gegenüberstellung nahe. Die Analogien, ihre graduellen Unterschiede, müssen im Einzelfall geprüft und weiter verfolgt werden.

0.

Ausgeprägte Vergleichsmöglichkeiten weist auch die Reihe der percyansubstituierten Verbindungen auf.

Fluorcyan ist bisher noch nicht beschrieben; doch sind die bekannten Cyan-halogene, Chlor-, Brom- und Jod-cyan eingehend untersucht. Wie diese aus freiem Halogen und einem Metallcyanid dargestellt werden, liefert nach Söderbäck[2]) das Pseudohalogen Rhodan mit Quecksilbercyanid Schwefeldicyanid. Dieses erscheint danach als Cyan-rhodan, und entsprechend seiner Synthese ist auch wieder der Abbau zu seinen Komponenten möglich. So entsteht aus Natriumamid in ätherischer Suspension mit Schwefeldicyanid Natriumrhodanid und aus Bromcyan und Ammoniak[3]) desgleichen Ammoniumbromid neben Cyanamid. Dieses ist in **beiden** Fällen durch sein gelbes Silbersalz nachzuweisen. Schwefeldicyanid und Selendicyanid[4]) teilen mit dem Bromcyan und Jodcyan die Fähigkeit, leicht zu sublimieren. Bromcyan und Schwefeldicyanid unterscheiden sich im Schmelzpunkt nur wenig (52° und 60°), und im Geruche gleichen sich beide zum Verwechseln[5]). Die Cyanhalogene setzen sich mit kalter Lauge um zu Halogenid und Cyanat. Das Jodcyan jedoch, wenn heiße Alkalilauge mit ihm reagiert, liefert zum Teil Jodid und Jodat[6]). Gibt die Verseifung nach: $Hlg \cdot CN \longrightarrow Me \cdot Hlg + Me \cdot OCN$ Grund, die Halogene als den elektronegativen, die Cyangruppe demnach als den elektropositiven Teil der Moleküle zu betrachten, so ist andererseits aus

---

[1]) Raschig, Ber. **41** (1908), 4194; Spencer, Journ. chem. Soc., London **127** (1925), 216; Hantszch, Ber. **33** (1900), 522.

[2]) Söderbäck, Lieb. Ann. **419** (1919), 217.

[3]) Vgl. neuerdings: F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ber. **62** (1929), 1436.

[4]) Verneuil, Ann. chim. phys. [6] **9** (1886), 353.

[5]) Reinstes, aus Silberselenocyanid und Jodcyan gewonnenes Selendicyanid ist jedoch im Gegensatz zum Jodcyan geruchlos.

[6]) F. D. Chattaway u. Wadmore, Journ. chem. Soc. London **81** (1901), 191.

der Tatsache der Jodatbildung die primäre Hydrolyse nach $J \cdot CN \longrightarrow JOH + HCN$ anzunehmen und zu folgern, daß im Jodcyan das Jod auch elektropositiven, das Cyan negativen Charakter zeigen kann. Auf diese „Elektromerie" schließen R. H. Clark und H. R. L. Streight[1]) aus ihren Versuchen der Elektrolyse von Chlor-, Brom- und Jod-cyan in organischen Lösungsmitteln, bei denen im Falle des Jod-cyans in Pyridin das Jod kathodisch, in anderen Solvenzien anodisch abgeschieden wurde. Diese doppelte Reaktionsmöglichkeit von Jod und Cyan im Jodcyan kann ihren Ausdruck finden in der Formulierung: $\overset{-}{J} \cdot \overset{+}{CN} \rightleftarrows \overset{+}{J} \cdot \overset{-}{CN}$.

Die Prüfung des Umsatzes von Schwefel- und Selen-di-cyanid mit Alkalien festigt den Vergleich mit den Cyanhalogenen und zeigt die Neigung beider, die zweifache Reaktionsmöglichkeit, welche vom Jodcyan beschrieben ist, noch entschiedener zu bestätigen. Schwefeldicyanid liefert bei dem Umsatz mit festem Natriumäthylat in alkoholischer Lösung quantitativ Natriumrhodanid; fast vollständig wird desgleichen Rhodanid gebildet, wenn festes Schwefeldicyanid in alkoholische[2]) Lauge getragen oder wenn sehr verdünnte alkoholische Lauge zu seiner ätherischen Lösung gegeben wird:

$$\text{I} \quad S(CN)_2 \longrightarrow SCNH + HOCN$$

Wird zur ätherischen Lösung des Schwefeldicyanides starke alkoholische Kalilauge gegeben, so konkurriert mit dem Umsatz I ein anderer:

$$\text{II}' \quad 3S(CN)_2 + 6NaOH = 3NaOSCN + 3NaCN + H_2O$$
$$\text{II}'' \quad 3NaOSCN + 2NaOH = NaCN + 2NaSCN + Na_2SO_4 + H_2O$$
$$\text{II} \quad 3S(CN)_2 + 8NaOH = 4NaCN + 2NaSCN + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Der primäre Vorgang II′ der Bildung unterrhodanigsauren Salzes, ist hier so wenig faßbar wie bei der Verseifung des Rhodans, welche Bjerrum und Kirschner[3]) sowie Söderbäck[4]) studierten, da sofortige Reaktion weiterführt zu II″. Gleichung II stellt den analytisch gesicherten Gesamtvorgang dar.

[1]) Chem. Zbl. **1929**, II, S. 31.

[2]) Mit wäßriger Lauge kompliziert sich die Umsetzung des Schwefeldicyanides durch Auftreten von Sulfid. Die Verseifung, welche im Sinne von I, aber darüber hinausgeht: $S(CN)_2 \longrightarrow SH_2 + 2HOCN$, wurde nicht quantitativ verfolgt.

[3]) Bjerrum u. Kirschner, „Die Rhodanide des Goldes". Kopenhagen 1918; Chem. Zbl. **1920**, I 415. H. P. Kaufmann u. F. Kögler, Ber. **58** (1925), 1553; vgl. auch H. Lecher, M. Wittwer u. W. Speer, Ber. **56** (1925), 1104.

[4]) Söderbäck, Lieb. Ann. **419** (1919), 217.

Beide Arten der Verseifung können nebeneinander verlaufen; die Beteiligung von I und II am Gesamtumsatz ist abhängig von der Konzentration der angewandten alkoholischen Lauge, und zwar tritt die Reaktion II um so mehr hervor, je stärker die Lauge ist, wie aus den folgenden Angaben ersichtlich ist, welche den Umsatz nach den Gleichungen I und II in Prozenten der Gesamtreaktion in Abhängigkeit von der Normalität der alkoholischen Kalilauge verzeichnet.

Normalität d. alkohol. Kalilauge:	0,1	0,5	3
Umsatz nach II	4, 5;	12, 15;	21, 21, 22, 23
Umsatz nach I	96, 95;	88, 85;	79, 79, 78, 77

Bevorzugt das Schwefeldicyanid, das Cyan-rhodan, den Abbau zu Rhodanid nach I, so tritt beim Selendicyanid, dem Cyan-selencyanid, die analoge Verseifung:

$$Se(CN)_2 \longrightarrow HSeCN + HOCN \qquad III$$

zurück, zugunsten der anderen, welche primär über das hypothetische unterselenocyanigsaure Salz geht[1]):

$$IV' \quad 2\,Se(CN)_2 + 4\,NaOH = 2\,NaOSeCN + 2\,NaCN + 2\,H_2O$$
$$IV'' \quad 2\,NaOSeCN + 2\,NaOH = NaCN + Na_2SeO_3 + NaSeCN + 4\,H_2O$$
$$IV \quad 2\,Se(CN)_2 + 6\,NaOH = 3\,NaCN + Na_2SeO_3 + NaSeCN + 4\,H_2O$$

Wird zur ätherischen Lösung von Selendicyanid alkoholische oder auch wäßrige Kalilauge gegeben, so bilden sich Cyanid, Selenocyanid und Selenit ausschließlich nach IV.

Mit Natriumäthylat jedoch, als verseifendem Mittel, können beide Arten des Abbaues, nach III und IV, nebeneinander wahrgenommen werden. Bis zu 44% des Gesamtumsatzes reagierten bei einem solchen Versuch, im Sinne von Gleichung III, 56% im Sinne von IV.

Die gesamten Erfahrungen an den Dicyaniden von Schwefel und Selen können zurückgeführt werden auf die Elektromerie beider; wie beim Jodcyan, ist ihre Formulierung zulässig:

$$\overset{-}{S}CN\cdot\overset{+}{C}N \rightleftharpoons \overset{+}{S}CN\cdot\overset{-}{C}N; \qquad \overset{+}{S}eCN\cdot\overset{-}{C}N \rightleftharpoons \overset{-}{S}eCN\cdot\overset{+}{C}N$$

[1]) Unterselenocyanige Säure bzw. ihre Salze, müssen bei der Hydrolyse des Selenocyans ebenso gefolgert werden, wie bei der des Rhodans. Die Oxydation des Selens geht hier nur bis zum Selenit; vgl. Birckenbach u. Kellermann, Festschrift zur 150-Jahrfeier der Bergakademie Clausthal, 1925; ferner H. P. Kaufmann u. F. Kögler, Ber. 59 (1926), 178.

Das Tellurdicyanid[1]) reiht sich dem Schwefel- wie Selendicyanid insofern folgerichtig an, als bei ihm die Art der Verseifung, welche schon beim Selendicyanid überwiegt — die Abspaltung von Cyanwasserstoff — vollkommen wird. Mit Wasser wie mit alkoholischer Lauge erfolgt der Umsatz gänzlich nach:

$$2\,Te(CN)_2 \longrightarrow TeO_2 + Te + 4\,HCN$$

Kaliumtellurocyanid entsteht dabei nicht; die auf das Tellurdicyanid angewandten Reaktionsfolgen IV′ und IV″ könnten zu diesem Salze führen. Die Tatsache, daß das gesamte Tellur als Niederschlag erhalten wird, ist durch die Zersetzung des intermediär sich möglicherweise bildenden Kaliumtellurocyanids: KTeCN = KCN + Te deutbar. Tellurwasserstoff, als Anzeichen der Verseifung zu Cyansäure, ließ sich nicht feststellen[2]).

Die Versuche, das Phosphortricyanid[3]) — weiße sublimierbare, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Kristalle — durch alkalische Mittel in ähnlicher Weise wie Schwefeldicyanid zu Rhodanid, zu Alkaliphosphindicyanid, dem Phosphor-Analogon des Kalium-dicyanimides, abzubauen, eine Cyangruppe also zu eliminieren, scheiterten zwar; doch zeigten sie, daß in dem Molekül $P(CN)_3$ gleichfalls eine doppelte Reaktionsmöglichkeit liegt, welche bei der Verseifung mit Wasser, wie auch mit Säure oder Lauge durch die gleichzeitige Bildung von Phosphorwasserstoff neben phosphoriger Säure in Erscheinung tritt[4].) Das folgende Schema kennzeichnet die nebeneinander verlaufenden Reaktionen[5]):

[1]) Vgl. auch Cosksedge, Journ. chem. Soc., London **93** (1912), 2175.

[2]) Salze des Tellurcyanwasserstoffes (HTeCN) können demnach über das Tellurdicyanid nicht dargestellt werden. Die Bemühungen, Kaliumtellurocyanid aus Kaliumpolytellurid in wäßriger Lösung zu erhalten, scheiterten ebenso wie die von F. W. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **48** (1926), 2319, welcher den Umsatz von Kaliumcyanid mit Tellur in flüssigem Ammoniak versuchte. Da auch Kaliumcyanid mit Tellur im Schmelzfluß nur Kaliumpolytellurid, Kaliumcyanid, in absol.-alkohol. Lösung auch bei langem Kochen am Rückfluß in einer Atmosphäre von Stickstoff — zur Vermeidung der Oxydation des Tellurs — nur Spuren von Tellur aufnimmt, mangelt bisher eine präparative Darstellung von Tellurcyansalzen. Die früher (vgl. S. 3, Fußnote [4]) vermerkte Messung der Zersetzungs-Spannung stammt nicht, wie irrtümlich angegeben, von einer n/10-Kaliumtellurocyanid-Lösung, sondern von einer aus Kaliumcyanid und Tellur hergestellten, vermutlich tellurcyanid-haltigen Lösung.

[3]) G. Wehrhane u. H. Hübner, Lieb. Ann. **128** (1863), 254; **132** (1864), 279.

[4]) Beim Arsentricyanid wird auf ähnliche Verhältnisse zu achten sein.

[5]) Nach Abschluß dieser Arbeit erschien die interessante Abhandlung von Gall und Schüppen (l. c.) über Phosphor(III)- und -(V)-cyanide und -rhodanide,

$$P(CN)_3 \begin{cases} \nearrow PH_3 + 3HOCN & V \\ \searrow PO_3H_3 + 3HCN & VI \end{cases}$$

Wird Phosphortricyanid in einem von Wasserstoff durchspülten Reaktionsgefäß mit Wasser von Zimmertemperatur verseift, so läßt sich nach der heftigen Umsetzung in einer Vorlage, welche alkalische Bromlösung enthält, Phosphorsäure nachweisen. Die Menge des Phosphors, welche in die Vorlage übergegangen war, betrug, durch quantitative Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat ermittelt, in einem Falle 2,2%, in einem anderen 4%, während 97,0% bzw. 95,6% des Gesamtphosphors in der Lösung des Reaktionsgefäßes gefunden wurden. Hauptsächlich reagiert das Phosphortricyanid in Wasser demnach zu phosphoriger Säure. Ebenso verläuft der Umsatz bei der Verseifung mit Lauge oder Säure, vornehmlich in der gleichen Richtung. Welchen Einfluß die Stärke der Lauge auf den Umsatz ausübt, ließ sich durch potentiometrische Titration des nach VI gebildeten Alkalicyanides feststellen. Die folgenden Angaben gelten für den Umsatz VI zu Cyanid und Phosphit und stellen Prozente des möglichen Gesamtumsatzes vor.

Wäßrige n-Kalilauge	0,1	1,5	8
Umsatz nach VI, ber. aus dem gef. Cyanid	95, 97	99, 98	100, 100

Bei den Versuchen der Zersetzung mit Säure wurde einmal der nach VI gebildete Cyanwasserstoff durch Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäß in eine alkalische Vorlage übergetrieben und das Cyan-Ion sodann potentiometrisch bestimmt. Weiterhin kam in anderen Versuchen sowohl die Menge des im Phosphorwasserstoff verflüchtigten, wie die des im Reaktionsgefäß in der phosphorigen Säure verbliebenen Phosphors als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung. Die Zusammenstellung notiert für alle Versuche die Anteile von V und VI in Prozenten des Gesamtumsatzes.

---

in welcher die Parallele von diesen Körpern zu den Säurehalogeniden gezogen und gelegentlich auf die Eigentümlichkeit des Phosphortricyanides, neben phosphoriger Säure auch Phosphorwasserstoff zu liefern, hingewiesen wird. Das gleiche Ergebnis der von Hrn. Dr. Stein Anfang 1928 im hiesigen Institut ausgeführten Versuche zeigt, daß das Phosphortricyanid neben dem Charakter eines Phosphorigsäure-Derivates auch die Eigenschaft eines Phosphin-Abkömmlings äußern, also nur begrenzt als Homologes des Phosphortrichlorides gelten kann.

n-Salzsäure	0,1	0,01	0,001	
Umsatz nach VI	99 98	97 97	93 92,5	Ber. aus der Titration des Cyanids
	97,0	95,6	92,6	Ber. aus d. gravimetrischen Bestimmung d. Phosphors
Umsatz nach V	2,2	4,0	7,5	

Zunehmende Konzentration der verseifenden Säure wie der Lauge bewirken demnach das Zurücktreten der Phosphorwasserstoff-Bildung[1]).

Die geschilderten Verhältnisse bei den percyan-substituierten Verbindungen sind denen verwandt, welche E. SCHMIDT[2]) am pernitro-substituierten Kohlenstoff, dem Tetranitro-methan, festgestellt hat. Die Verseifung mit Säure wie mit Lauge führt teils zu Kohlensäure und salpetriger Säure, teils zu Trinitromethylwasserstoff und zu Salpetersäure[3]) bzw. zu deren Salzen.

Die aufgeführten Übereinstimmungen im Verhalten der Percyanverbindungen von Schwefel, Selen und Phosphor miteinander und zum Teil mit den Cyanhalogenen rechtfertigen es, die noch nicht bekannten Percyanverbindungen des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs als die Endglieder des Systems der cyanhaltigen Pseudoatome anzuführen (vgl. Darst. S. 2). Die Eigenschaften des Cyanoxycyans, $CN \cdot OCN$, können durch Gegenüberstellung mit dem Chlorcyan, die des Cyan-dicyanimides, $CN \cdot N(CN)_2$, und des Cyan-tricyanmethyls, $CN \cdot C(CN)_3$, durch den allgemeinen Vergleich mit den bekannten Percyanverbindungen vorausgesehen werden.

Bisher liegt kein eindeutiges Anzeichen dafür vor, daß die Anlagerung einer Cyangruppe an die percyan-substituierten Hydride, und damit die Bildung positiv-einwertiger „Onium"-verbindungen ebenso möglich ist, wie bei den peralkyl-substituierten

---

[1]) Die von WEHRHANE u. HÜBNER (l. c.) beobachteten Schwierigkeiten, stimmende Analysen des Phosphortricyanids zu erhalten, finden hier ihre Erklärung; vgl. auch GALL u. SCHÜPPEN, Ber. **63** (1930), 482.

[2]) E. SCHMIDT, Ber. **52** (1919), 400.

[3]) In der Cyanverbindung des Trinitromethyls $CN \cdot C(NO_2)_3$, dem Trinitro-acetonitril von SCHISCHKOFF, Lieb. Ann. **101** (1857), 216; **103** (1857), 364, bestimmt die Cyangruppe den Habitus. Sie wird als „campher-artiger", sehr flüchtiger Körper (Schmp. 41,5°) von durchdringendem Geruch beschrieben und gleicht darin den Cyanhalogenen. Ihre Verseifung führt zu Trinitromethylwasserstoff und Cyansäure. Ebenso ist das Cyanazid, $CN \cdot N_3$, ein kristalliner, bei 36° schmelzender, sehr flüchtiger Körper; vgl. DARZENS, Compt. rend. Acad. Sciences **154** (1912), 1232.

Hydriden, von denen Trialkylsulfonium- und Tetraalkylammoniumverbindungen bekannt sind.

Lediglich von Dicyanimid-wasserstoff ist zu erwähnen, daß er sich mit Chlorwasserstoff verbindet, wobei formell „Dicyanammoniumchlorid", $Cl \cdot NH_2(CN)_2$, entsteht[1]). Doch zerfällt dieser Körper in Wasser sofort in die beiden freien Säuren $HN(CN)_2$ und HCl[2]).

II.

Die Reste N(CN) und $C(CN)_2$ gehören der Sauerstoffgruppe zu; ihre Wasserstoffverbindungen, Cyanamid und Malon-nitril, zeigen ähnlich niedere Schmelzpunkte: $H_2N \cdot CN = 44^0$, $H_2C(CN)_2 = 31{,}5^0$. Die Dissoziationskonstanten dieser sehr schwachen Säuren wurden zu $k = 4 \cdot 10^{-11}$ für Cyanamid und zu $k = 5 \cdot 10^{-12}$ für Malonnitril bei 20^0 bestimmt[3]). Ihrer Größe nach reihen sich die Konstanten zwischen die des Wassers $k = 1 \cdot 10^{-14}$ und des Schwefelwasserstoffs $k = 6 \cdot 10^{-8}$.

R. Schenck und H. Finken[4]) gelangten durch ihre Erfahrung bei den Kondensationsreaktionen des Malon-nitrils mit Ketonen: $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!O + H_2C(CN)_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C(CN)_2$ zu dem Vergleich der Dicyanmethylen-gruppe $> C(CN)_2$ mit dem Sauerstoff der Ketone und vermuten, daß die Eigentümlichkeiten des Keton-Sauerstoffs auch von der Dicyanmethylen-gruppe übernommen werden.

Im Acetonitril, der Wasserstoffverbindung des dreiwertigen Restes C(CN), verschwindet die Fähigkeit, Wasserstoff-Ionen in der wäßrigen Lösung abzuspalten, welche im Malon-nitril noch vorhanden ist, vollkommen. Zur Prüfung, inwieweit die Gruppe C(CN) mit dem

---

[1]) Ch. Mauguin u. L. J. Simon, Compt. rend. Acad. Sciences **70** (1920), 999; W. T. Short, Chem. News **126** (1923), 100.

[2]) Für die Verbindung von Chlorwasserstoff und Dicyanimidwasserstoff kann so gut wie die Ammoniumformel die Formulierung als „Chloracidiumsalz" $ClH_2 \cdot N(CN)_2$ in Betracht gezogen werden, da zwei etwa gleichstarke Säuren zu einem Molekül zusammengetreten sind; vgl. A. Hantszch u. K. Berger, Ber. **61** (1928), 1328. Als Analogon erscheint dann die Additionsverbindung von Chlor- und Brom-wasserstoff; vgl. A. Klemence u. O. Kohl, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 163; C. d. Fresno, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 222.

[3]) Für Cyanamid lagen bereits Messungen vor mit dem Werte $k = 9 \cdot 10^{-12}$ von Grube und Krüger, Z. physikal. Chem. **86** (1914), 65 und $k = 5 \cdot 10^{-11}$ von N. Kamejama, Transact. Amer. elektrochem. Soc. **40** (1921), 131. Die oben angegebenen Konstanten stammen von Messungen, über die gesondert berichtet wird.

[4]) R. Schenck u. H. Finken, Lieb. Ann. **462** (1928), 158, 267.

Stickstoff in organischen Verbindungen vergleichbar ist, mangeln zur Zeit noch die Tatsachen,

---

Früher[1]) wurde darauf hingewiesen, daß die Ähnlichkeit der negativ-einwertigen Pseudoatome mit den Halogenen in der Gleichheit der äußeren Elektronen-Schalen beider gesucht werden kann. Die Siebener-Schale der Pseudohalogene z. B. OCN, $C(CN)_3$ soll dadurch zustande kommen, daß nach der Bildung der möglichen Anzahl von Oktetten aus der Gesamtsumme der Valenz-Elektronen der am Aufbau beteiligten Atome — bei OCN = 15, bei $C(CN)_3 = 31$ — noch sieben Valenz-Elektronen zur Verfügung bleiben, OCN: 15—8=7, $C(CN)_3$: $31 - 3 \cdot 8 = 7$. Im Pseudohalogen-Ion ist nach Aufnahme eines Elektrons das vorher unvollständige Oktett ebenso geschlossen wie im Halogen-Ion.

Für die übrigen Pseudoatome folgt dieselbe Veranschaulichung ihrer negativen Drei-, Zwei- oder Null-Wertigkeit. Die Größe der Wertigkeit ist gleichbedeutend mit der Zahl der Valenz-Elektronen — 3, 2 oder 0 —, welche zur Vollendung der Achter-Schale nötig sind, beim Dicyanmethylen z. B. 2, entsprechend der Sechser-Schale des Restes $C(CN)_2$: $22 - 2 \cdot 8 = 6$.

Vorstellungen von der **Verteilung** der Valenz-Elektronen zwischen den Cyangruppen und dem Zentralatom können über einen volumchemischen Vergleich gewonnen werden. Folgende Tabelle stellt die Molvolumina der Alkalihydroxyde denen der entsprechenden Hydride gegenüber[2]).

	Molvolumina	Vol. MeOH / Vol. MeH
NaOH	19,9	1,14
NaH	17,4	
KOH	26,5	0,99
KH	26,8	
RbOH	32,0	0,96
RbH	33,3	
CsOH	40,7	1,04
CsH	39,1	

[1]) Birckenbach u. Kellermann, Ber. **58** (1925), 786.

[2]) Die Molvolumina der Hydride sind aus den von M. Proskurnin u. J. Kasarnovsky, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 301, bestimmten Dichten abgeleitet. Für die Hydroxyde von Kalium und Natrium wurden die von W. Klemm und Mitarbeitern, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 1, angegebenen Dichten benutzt. Das Lithium wurde nicht in die Betrachtung hereingezogen, da die vorliegenden Daten für seine Dichte: 2,45 (Tabellen Landolt-Börnstein-Roth-Scheel) und 1,43 (W. Klemm, l. c.) wesentlich verschieden sind.

Die Tabelle zeigt, daß das Verhältnis $\frac{\text{Molvol. Hydroxyd}}{\text{Molvol. Hydrid}}$ in allen Fällen nahezu 1 ist, daß also Alkalihydroxyd und Alkalihydrid „gleichräumig" sind[1]). Diese Tatsache kann durch die Beachtung der verschiedenen Funktion des Wasserstoffs in den beiden Verbindungen verständlich gemacht werden. Im Hydrid ist der anionische Wasserstoff[2]) durch das vom Alkalimetall ihm aufgezwungene Valenz-Elektron zu höherer Raum-Beanspruchung gedrängt als im Hydroxyl. Von diesem gilt, seit C. A. Knorr[3]) die Auffassung am Methan entwickelt hat, daß der Wasserstoff als Proton in die Elektronen-Hülle des Zentralatoms, hier des Sauerstoffs, einbezogen wird[4]), die Raum-Beanspruchung des Hydroxyl-Ions demnach durch die achtfach besetzte Elektronen-Schale des Sauerstoffs bestimmt ist.

Die Volumverhältnisse bei den Cyanaten und Cyaniden von Natrium und Kalium sind nun denen bei den Alkali-hydroxyden und -hydriden analog. Folgende Tabelle enthält die Molvolumina der Natrium- und Kaliumverbindungen[5]).

Substanz	Molvolumina	Verh. $\frac{\text{MeOCN}}{\text{MeCN}}$
NaOCN	33,5	1,09
NaCN	30,7	
KOCN	39,4	0,92
KCN	42,8	

Das Verhältnis der Molvolumina in beiden Fällen ist wieder nahezu 1, so daß auch Oxycyan und Cyan in diesen Alkaliverbindungen, welche als cyan-substituierte Hydroxyde bzw. cyan-substituierte Hydride aufgefaßt werden können, den gleichen Raum einnehmen[6]).

Wird die Parallele zwischen den Wasserstoffverbindungen und ihren Cyan-Substitutions-Produkten fortgeführt und daraus eine An-

---

[1]) Über die Raum-Chemie der Hydride vgl. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 42. Die von W. Biltz in seinen ausgedehnten Arbeiten geprägten Bezeichnungen der Raum-Chemie werden auch hier benutzt.

[2]) W. Nernst u. Moers, Z. Elektrochem. **26** (1920), 323.

[3]) C. A. Knorr, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 109.

[4]) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31** (1925), 474; Handbuch d. Physik (Geiger-Scheel), **24** (1927), 525; Naturwiss. **17** (1929), 557.

[5]) Die Nachweise für die benutzten Molvolumen-Werte der Cyanate werden in der folgenden Abhandlung, gegeben; für das Natriumcyanid s. Beschreibung der Versuche.

[6]) Über die Raum-Chemie der festen Cyanide vgl. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 161.

deutung abzuleiten versucht, warum die Cyangruppe nicht weniger Raum beansprucht als die Oxycyangruppe, so gilt analog: im Cyanid übernimmt die Cyangruppe das Valenz-Elektron des Metalls[1]) und wird als Anion zu größerer Raum-Beanspruchung gezwungen wie im Oxycyan. In diesem liefert die Cyangruppe von ihren neun verfügbaren Elektronen, indem sie selber zum Oktett abbaut und damit ihre Raum-Beanspruchung vermindert, eines an den Sauerstoff, der zusammen mit seinen 6 Valenz-Elektronen die Siebener-Schale des Pseudohalogens ausbildet.

Bewährt sich diese Vorstellung am Oxycyan, so ist sie auch auf die komplizierten Pseudoatome, z. B. auf das Tricyanmethyl, anwendbar. In ihm stellen demnach die 7 Valenz-Elektronen des Pseudohalogens die Summe aus den 4 Valenz-Elektronen des Kohlenstoffs und den drei von den Cyangruppen gelieferten vor. Darst. S. 2 notiert die Summe der Valenz-Elektronen für alle Pseudoatome in diesem Sinne. Die Bedeutung des Zentralatoms als dem eigentlichen Träger des Pseudoatom-Charakters rückt durch diese Betrachtungsweise in den Vordergrund.[2])

Die Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride können, außer in chemischer, noch in einer anderen Hinsicht verglichen werden[3]). Werden die cyan-haltigen Pseudoatome zu Reihen mit jeweils gleicher Anzahl von Cyangruppen vereinigt, also zu horizontalen Reihen nach der Darst. S. 2, so können ihre Wasserstoffverbindungen als Kombinationen der 1-, 2- oder 3-wertigen Hydrid-Pseudoatome mit 1-, 2- oder 3-Cyangruppen gelten. Von den Pseudohalogenen der Hydrid-Reihe z. B., CH_3, NH_2 oder OH leiten sich die Moleküle Acetonitril, Cyanamid und Cyansäure her, welche mit dem Fluorcyan eine zusammengehörige Reihe bilden.

					Valenz-Elektronen
	$H_3C \cdot CN$	$H_2N \cdot CN$	$HO \cdot CN$	FCN	
Mol.-Gewicht	41,03	42,03	43,02	45,01	$2 \cdot 8 = 16$
		$H_2C \cdot (CN)_2$	$HN \cdot (CN)_2$	$O(CN)_2$	
		66,03	67,04	68,02	$3 \cdot 8 = 24$
			$HC(CN)_3$	$N(CN)_3$	
			91,04	92,04	$4 \cdot 8 = 32$

[1]) Über die Elektronen-Anordnung des Cyan-Ions, vgl. W. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **21** (1921), 308.

[2]) Analoge Deutungsversuche der Elektronen-Anordnung können auch für die Nitro- und Acetyl-Derivate der flüchtigen Hydride angenommen werden; über letztere wird demnächst berichtet.

[3]) Vgl. auch H. G. Grimm, Naturwiss. **17** (1929), 557.

In jeder von ihnen ist die Summe der Valenz-Elektronen der am Aufbau jeder Verbindung beteiligten Atome gleich einem Vielfachen von 8, wie auch die Summe der Kernladungen, da es sich um Elemente einer Periode handelt, gleich ist. Die Molekulargewichte der einzelnen Glieder unterscheiden sich nur wenig. Das Verbindende dieser chemisch nicht verwandten Moleküle ist ihre Isosterie, ist ferner der zu erwartende regelmäßige Gang von gewissen durch H. G. Grimm umschriebenen, von der Molekülgröße abhängigen physikalischen Eigenschaften. Bei benachbarten Verbindungen kann Isomorphie vermutet werden. Auf Volum-Ähnlichkeiten wird in der folgenden Abhandlung hingewiesen werden.

Zur übersichtlichen Darstellung der Cyanderivate der flüchtigen Hydride nach chemischen Eigenschaften tritt also verknüpfend noch hinzu die Möglichkeit ihrer Zusammenfassung nach physikalischen Ähnlichkeiten. Das Gebiet der Hydrid-Abkömmlinge in dieser doppelten Weise zu ordnen für die Fälle, daß der Wasserstoff außer durch die Cyangruppe durch die Nitro-, durch Alkyl- oder Arylgruppen, überhaupt durch einwertige Gruppen, vertreten wird, kann die Aufgabe einer Systematik der Hydrid-Abkömmlinge werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von W. Stein, zum Teil von F. Ensslin)

Versuche mit Schwefeldicyanid

Das benutzte Schwefeldicyanid wurde nach Söderbäck[1]) aus Rhodan und Quecksilbercyanid dargestellt und durch Sublimation gereinigt.

0,2130 g Subst.: 0,5919 g $BaSO_4$.

$S(CN)_2$ Ber. S 38,12 Gef. S 38,17

Bei dem Versuche, Schwefeldicyanid mit Natrium-äthylat umzusetzen, wurde die ätherische Lösung des Dicyanides zur berechneten Menge alkoholischer Natrium-äthylat-Lösung bei -10^0 gegeben, nach dem Umsatz mit Wasser verdünnt, das gebildete Rhodanid zuerst potentiometrisch titriert und das Silbersalz sodann gewogen[2]).

0,2252 g = 2,68 Millimole $S(CN)_2$ verbrauchten 27,0 cm^3 n/10-$AgNO_3$.
Gewogen: 0,4457 g AgCNS = 2,69 Millimole CNS.

---

[1]) Söderbäck, Lieb. Ann. 419 (1919), 217.

[2]) Nef, Lieb. Ann. 287 (1895), 265, fand bei der Untersuchung des Umsatzes von Bromcyan mit Natriumäthylat die Bildung von Imidokohlensäureester neben der von Natriumbromid. Ob die analoge Reaktion des Cyanrhodans ebenfalls neben dem nachgewiesenen Natriumrhodanid diese Verbindung liefert, wurde nicht untersucht.

Die Übereinstimmung der Molzahlen des angewandten Schwefeldicyanids und des daraus entstandenen Rhodanids erweisen den vollkommenen Umsatz entsprechend Gleichung I, S. 8. Qualitativ ist nach der Auflösung des Schwefel- wie auch des Selen-di-cyanides in alkalischen Mitteln, außer bei dem eben beschriebenen Umsatz von Schwefeldicyanid mit Natrium-äthylat, der glatt zu Rhodanid und Cyanat führt, Cyanid, Cyanat, Rhodanid bzw. Selenocyanid, Sulfat bzw. Selenit nachweisbar. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte wird erleichtert durch die potentiometrische Verfolgung ihrer Fällung mit n/10-Silbernitrat-Lösung, welche in einem Zuge das gebildete Cyanid und Rhodanid bzw. Cyanid und Selenocyanid zu bestimmen erlaubt[1]). Die quantitative Erfassung des Schwefels im Sulfat wie die des Selens im Selenit geschah gravimetrisch. Gravimetrische Prüfungen der potentiometrischen Analysen wurden gleichfalls ausgeführt.

Von den Versuchen des Umsatzes des Schwefel- wie Selendicyanids mit alkalischen Mitteln soll, um Arbeits- und Berechnungsweise zu zeigen, je ein Versuch ausführlich behandelt werden. Die genaue Angabe der einzelnen Daten der übrigen, im Prinzip gleichen Experimente ist zu weitläufig, um hier angeführt zu werden.

0,1590 g = 1,891 Millimole frisch sublimiertes Schwefeldicyanid wurden in 20 cm^3 absol. Äther gelöst und dazu 20 cm^3 0,5 n-alkoholischer Kalilauge = 10 Millimole KOH gegeben, mit Wasser verdünnt und die so erhaltene Lösung nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salpetersäure mit n/10-$AgNO_3$-Lösung unter Verfolgung der Potentialänderung einer eingetauchten Silberelektrode bis zum bleibenden Auftreten von braunem Silberoxyd titriert. Der Potentialverlauf zeigte das Vorhandensein von Cyanid, entsprechend $2 \cdot 1{,}9$ cm^3 n/10-$AgNO_3$-Lösung = 0,38 Millimole, sowie die Beendigung der Fällung der Summe von Rhodanid und Cyanid bei 21,0 cm^3 n/10-$AgNO_3$-Lösung = 2,1 Millimole an. Nach der Titration wurde zum Zwecke der gewichtsanalytischen Aufarbeitung des Silbersalz-Niederschlages das am Ende mitgefällte Silberoxyd und Silbercyanat mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte herausgelöst, sodann filtriert, gewaschen und die Summe von Silber-cyanid und -rhodanid gewogen: 0,3370 g. Im Filtrat davon geschah die Bestimmung des Sulfates durch seine Fällung als Baryum-Salz: 0,0234 g = 0,1 Millimole SO_4 = 0,1 Milliatome Schwefel. Um den Schwefel des Rhodanids, im Gemisch der

[1]) Vgl. E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, IV. Aufl. Dresden 1926, S. 181 (die potentiometrische Titration von Halogen- und Cyan-Ion).

gefällten Silbersalze, zu erfassen, wurden diese mit Kaliumjodid-Lösung durch anhaltendes Erwärmen in die löslichen Kaliumsalze übergeführt, vom gebildeten Silberjodid abfiltriert, mit saurer Permanganat-Lösung versetzt und das hierbei entstandene, aus dem Schwefel des Rhodanids stammende Sulfat als Baryum-Salz bestimmt:

0,4000 g = 1,72 Millimole SO_4, entspr. 1,72 Millimolen Rhodan und 1,72 Milliatomen Schwefel.

Die vorstehenden Analysen ermöglichen folgende Bilanz:

Angewandt: 1,891 Millimole $S(CN)_2$ = 1,891 Milliatome S. Gefunden nach dem Umsatz als Sulfat im Filtrat von den Silbersalzen 0,1 Milliatome S, als Schwefel im Rhodanid 1,72 Milliatome S, zusammen 1,82 Milliatome S.[1])

Entsprechend dem in den Silbersalzen gefundenen Schwefel: 1,72 Milliatome war dort Rhodanid vorhanden: 1,72 Millimole = 0,2846 g AgCNS. Da die Summe der Silbersalze = 0,3370 g, davon das Silberrhodanid 0,2864 g betrug, bleibt für das Silbercyanid die Differenz: 0,3370 — 0,2864 = 0,0506 g AgCN = 0,377 Millimole AgCN, in Übereinstimmung also mit dem Titrationsergebnis: 0,38 Millimole AgCN. Andererseits ist die Menge des Rhodanids auch wieder aus der Titration herzuleiten als die Differenz: Gesamtverbrauch an Kubikzentimeter n/10-$AgNO_3$-Lösung minus Verbrauch für Cyanid = 21,0 — 3,8 = 17,2 cm^3 n/10-$AgNO_3$-Lösung = 1,72 Millimole Rhodan, während die Bestimmung des Schwefels ebenfalls auf 1,72 Millimole schließen ließ.

Die titrimetrische und gravimetrische Bestimmung der beim Umsatz von Schwefeldicyanid mit 0,5 n alkohol. Kalilauge gebildeten Mengen Cyanid und Rhodanid gehen also überein, die Analyse erfaßt praktisch den gesamten, teils im Rhodanid teils im Sulfat wieder zu findenden Schwefel; sie begründet auch die Gültigkeit der S. 8 aufgestellten Gleichung II: das Verhältnis des aus dem Schwefeldicyanid erhaltenen Cyanids zum Sulfat ist, in Millimolen ausgedrückt: 0,38:0,1 = 3,8. In anderen Fällen war diese zur Beurteilung des Reaktionsverlaufes wichtige Proportion 4,2, 4,1, 4,4, 4,1 und 4,1, also nahe bei der von Gleichung II theoretisch verlangten: Cyan:Sulfat = 4:1 = 4.

Um zu ermitteln, welcher Bruchteil des gesamten Schwefeldicyanides sich nach Gleichung I, welcher nach II umsetzte, wird

[1]) In anderen Fällen war die im Schwefeldicyanid angewandte und die Summe der in dieser Weise gefundenen Anzahl Milliatome S: 3,20—3,18, 3,52—3,41, 3,19—3,15 und 2,16—2,12.

der Überlegung gefolgt: Da Cyanid und Sulfat in diesem Verhältnis nur durch die in den Gleichungen II′ und II″ vermerkten Reaktionsfolgen zusammen mit Rhodanid entsprechend Gleichung II auftreten können, so ist der Rückschluß auf die Anzahl Millimole Schwefeldicyanid, welche auf diese Weise reagierten und damit die prozentuale Angabe der Anteile der Gleichungen I und II am Gesamtumsatz möglich. Dieser Anteil Schwefeldicyanid beträgt das $^3/_4$fache der entstandenen Mole Cyanid oder auch das 3fache der gebildeten Mole Sulfat. Da sich die Cyanid-Titration sicherer ausführen läßt, als die Bestimmung der verhältnismäßig geringen Mengen Baryumsulfat, so wird zur Berechnung das titrimetrische Datum zugrunde gelegt; es gilt also: $0{,}38 \cdot {}^3/_4 = 0{,}285$ Millimole Schwefeldicyanid reagierten nach Gleichung II; sie entsprechen $\frac{0{,}285}{0{,}0189} = 15\,\%$ der angewandten Menge des Dicyanids. $85\,\%$ davon folgten dagegen der Gleichung I, der glatten Spaltung zu Cyanat und Rhodanid.

Sämtliche oben angeführten Angaben über die prozentuale Verteilung von Gleichung I und II sind auf diesem Wege errechnet worden.

Versuche mit Selendicyanid

Das benutzte Selendicyanid wurde nach Verneuil[1]) (aus Silberselenocyanid und Jodcyan) dargestellt und durch Sublimation gereinigt.

0,4828 g Subst.: 0,2908 g Se

$Se(CN)_2$ Ber. Se 60,35 Gef. Se 60,25

Der Untersuchung des Umsatzes von Selendicyanid mit alkalischen Mitteln kommt die Möglichkeit zustatten, Cyanid- und Selenocyanid-Ion durch potentiometrische Titration eindeutig nebeneinander bestimmen zu können. Diese liegt bei dem Paare Cyanid–Rhodan-Ion nicht in gleicher Weise vor, da bei der Titration ihrer gemeinsamen Lösung zwar wohl der 1. Cyan-Sprung, aber dann nur das Ende der Fällung, der Summe von Cyanid und Rhodanid, angezeigt wird. Nach dem ersten Cyan-Sprung, welcher die Beendigung der Bildung des komplexen Anions $Ag(CN)_2'$ und zugleich den Beginn der Fällung des Silberselenocyanides anzeigt, folgt ein zweiter rascher Potentialgang am Ende dieser Fällung, worauf die Abscheidung des Silbercyanides eintritt. Zur Identifizierung der ausgeschiedenen Salze wurde wieder die gravimetrische Prüfung angewandt und dazu das Silberselenocyanid sofort nach der potentiometrisch angezeigten Beendigung der Aus-

[1]) Verneuil, An. chim. phys. (6) 9 (1886), 289.

fällung abfiltriert, im Filtrat das Cyanid niedergeschlagen, ebenfalls filtriert, mit schwacher Salpetersäure gewaschen und gewogen. In dem von Silber-Ionen befreiten Filtrat geschah die Bestimmung des Selens der beim Umsatz mit Lauge gebildeten selenigen Säure durch Reduktion mit Hydrazin.

Als Beispiel des Umsatzes von Selendicyanid mit alkoholischer Kalilauge wird der folgende Versuch genommen, bei dem die Einwage 0,1754 g = 1,34 Millimole $Se(CN)_2$ betrug. Die Substanz wurde in 20 cm^3 absol. Äther gelöst und dazu 5 cm^3 2 n-alkohol. Kalilauge gegeben. Nach dem Verdünnen mit Wasser geschah die stufenweise, potentiometrisch verfolgte Fällung mit n/10-$AgNO_3$. Die Ergebnisse der titrimetrischen und gravimetrischen Analysen enthält die Zusammenstellung:

Substanz	g	Millimole	Titriert cm^3	Millimole
$Se(CN)_2$	0,1754	1,34 $Se(CN)_2$		
AgSeCN	0,1412	0,662 $SeCN'$	6,9	0,69
AgCN	0,2662	1,99 CN'	$2 \cdot 9{,}7$	1,94
Se	0,0542	0,682 SeO_2		

Sie zeigt die hinreichende Übereinstimmung der zwei Analysenarten, zeigt ferner, daß das im Dicyanid angewandte Selen (1,34 Millimole) zu gleichen Teilen im Selenocyanid (0,662 Millimole) und in der selenigen Säure (0,682 Milliatome) erscheint, Selenocyanid und selenige Säure nach dem Umsatz also das nahe bei 1 liegende Verhältnis $\frac{SeCN}{SeO_2} = 0{,}97$ aufweisen, läßt ferner ablesen, daß $^3/_4$ der insgesamt vorhandenen Cyangruppen ($= 2 \cdot 1{,}34 = 2{,}68$ Millimole) im Cyanid sich wiederfinden, das Verhältnis also ist:

$$\frac{\text{gebildetes Cyanid}}{\text{Gesamt-Cyan im } Se(CN)_2} = \frac{1{,}96}{2{,}68} = 0{,}73 \text{ statt } 0{,}75$$

Die Proportion des gebildeten Cyanids zur entstandenen selenigen Säure: $\frac{CN'}{SeO_2}$ ist praktisch ganzzahlig: 2,92 (statt 3,0).

In anderen Fällen waren dieselben Verhältnisse 0,95 und 1,07 bzw. 0,73 und 0,74 bzw. 2,91 und 3,0.

Sie begründen die Aufstellung der S. 9 notierten Gleichung IV und zeigen den eindeutigen Gang des Umsatzes gemäß dieser für die Verseifung mit alkoholischer Lauge.

Daß die andere, zu Cyanat und Selenocyanid führende Reaktion III möglich ist, und beide Arten III und IV nebeneinander verlaufen können, lassen Experimente folgern, bei denen an Stelle der alkoholischen Lauge Natrium-äthylat-Lösung angewendet wurde. Obwohl dabei den denkbaren Bildungsmöglichkeiten organischer Selenocyan-, Cyan- oder Isocyan-Verbindungen nicht weiter nachgegangen, vielmehr sofort nach dem Umsatz mit der Natrium-äthylat-Lösung mit Wasser verdünnt, also verseift wurde, kann das Ergebnis solcher Versuche als Anhalt dafür dienen.

0,2304 g $Se(CN)_2$ = 1,756 Millimole wurden in 20 cm³ absol. Äther gelöst und dazu 10 cm³ 2n-Natriumäthylat-Lösung gegeben, mit Wasser verdünnt, neutralisiert und wie oben verfahren:

Cyanid titriert, aus dem ersten Cyan-Sprung abgeleitet: 2 · 8,5 cm³	= 1,70 Millimole
Cyanid gewogen: 0,2326 g	= 1,74 „
Selenocyanid titriert: 11,8 cm³	= 1,18 „
Selenocyanid gewogen: 0,2484 g	= 1,17 „
Selen im Filtrat, aus seleniger Säure 0,0462 g	= 0,583 Milliatome

Die Analyse erfaßte das gesamte Selen, da 1,756 Milliatome angewandt und 1,18 + 0,583 = 1,76 Milliatome teils im Selenocyanid, teils in der selenigen Säure wieder erhalten wurden.

Die in gekoppelter Reaktion entstehenden Körper, Cyanid und selenige Säure, zeigen das von Gleichung IV verlangte Verhältnis:

$$\frac{\text{Cyanid}}{SeO_2} = \frac{1{,}72}{0{,}583} = 2{,}95 \text{ statt theor. } 3$$

Das gleichzeitig mit der Bildung dieser beiden Verbindungen zwangläufig nebenher entstehende Selenocyanid ist auf Grund der vorher bewiesenen Gleichung äquivalent der Menge der gefundenen selenigen Säure oder gleich dem Drittel des entstandenen Cyanides; insgesamt reagierten nach Gleichung IV also, aus dem Datum für selenige Säure abgeleitet: 2·0,583 = 1,17 Millimole oder, aus dem Cyanwerte berechnet: 1,72·⅔ = 1,15 Millimole $Se(CN)_2$, also

$$\frac{1{,}16 \cdot 100}{1{,}756} = 66\,\%$$

des angewandten, während das übrige Selenocyanid, 1,18 — 0,583 = 0,60 Millimole aus dem Umsatz gemäß Gleichung III stammt (34 %).

In einem anderen Falle ließ sich der Umsatz nach III zu 44 %, der nach IV zu 56 % auf dieselbe Weise berechnen.

Versuche mit Tellurdicyanid

Das angewandte Tellurdicyanid wurde nach COCKSEDGE[1]) aus Tellurtetrabromid und Silbercyanid in siedendem Benzol als Rohprodukt und durch Sublimation im Vakuum bei 170—180° in weißen, an der Luft sich bald schwärzenden Blättchen gewonnen.

0,3089 g Subst.: 0,2181 g Te.

$Te(CN)_2$ Ber. Te 71,0 Gef. Te 70,6

Zum Umsatz mit wasserfreier 0,2 n-methylalkoholischer Kalilauge wurde das Tellurdicyanid in absol. Methylalkohol, in dem es kurze Zeit haltbar ist, gelöst und sofort mit einem geringen Überschuß der Lauge versetzt. Schwarzes Tellur fiel sogleich aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gewogen (1), darauf wurde, nach Zugabe von Wasser, im Filtrat das Cyanid potentiometriert und das Silbercyanid gewogen (2). Im Filtrat davon kam das restliche Tellur schließlich mit Hydrazinhydrat zur Fällung und gravimetrischen Bestimmung (3).

	$Te(CN)_2$	(1) Te	Verbr. cm^3 n/10-$AgNO_3$	(2) g AgCN	(3) Te	(1)+(3) Te
g	0,1872	0,0642	20,0	0,2701	0,0690	0,1332
Millimole bzw. Milliatome	1,042	0,503	2,00	1,942	0,541	1,044
% Te	100,0	48,3	—	—	52,0	100,3

Die Analyse zeigt, daß praktisch das gesamte Cyan des Tellurdicyanids als Cyanid, die Hälfte des Tellurs sofort nach dem Umsatz, der Rest nach der Reduktion zu finden ist. Die auf S. 10 skizzierte Umsetzung erhält somit ihre experimentelle Unterlage.

Mit Natrium-äthylat konnten bei analogen Versuchen 41,4, 44,5 und 46,6% des Gesamt-Tellurs sofort, 58,5, 53,2 und 55,5% im Filtrat nach der Reduktion ermittelt werden. Der Umsatz des Dicyanides folgt auch hier hauptsächlich dem angegebenen Reaktionsschema. Tellurigsäureester, welcher in der Folge entstehen müßte, wurde nicht zu isolieren versucht.

Versuche mit Phosphortricyanid

Bei der Darstellung des Phosphortricyanids wurde das Erhitzen von Silbercyanid und Phosphortrichlorid im Bombenrohr nach WERHANE und HÜBNER[2]) umgangen. In einem 1,3 m langen Verbrennungsrohr wurde (50 g) feingepulvertes, von Glasperlen auf-

[1]) COCKSEDGE, Journ. chem. Soc. London **93** (1912), 2175.

[2]) G. WERHANE u. H. HÜBNER, Lieb. Ann. **128** (1863), 254; **132** (1864), 279.

gelockertes Silbercyanid (50 g) mit einem elektrischen Heizmantel auf 160° erwärmt und Phosphortrichlorid-Dampf durch strömenden Stickstoff aus einem warmgehaltenen Vorratsgefäß, welches flüssiges Trichlorid enthielt, durch den Reaktionsraum geleitet. Ein vorgelegter Kühler sorgte für die Kondensation des unverbrauchten Trichlorides; Phosphorpentoxyd-Röhren sicherten die Apparatur vor dem Zutritt von Feuchtigkeit. Die Ausbeute an Tricyanid, welches sich am kalt gehaltenen Rohrende in Nadeln sammelte, betrug bei 24stündiger Reaktionsdauer bis zu 60%, bezogen auf das Silbercyanid.

Die Analysenmethode von Werhane und Hübner, bei welcher das kristallisierte Cyanid mit Wasserdampf langsam zersetzt und nach der Oxydation mit Brom die Phosphorsäure quantitativ bestimmt wird, ergab Fehlbeträge bis zu 10%, berechnet auf Phosphor. Neben intensivem Geruch nach Blausäure war bei solchen Versuchen deutlich der von Phosphorwasserstoff zu bemerken. Um den gesamten Phosphor zur Analyse zu bringen, gleichzeitig auch den Anteil der Bildung von Phosphorwasserstoff am Gesamtumsatz zu bestimmen, wurde Phosphortricyanid in eine trockene, mit Wasserstoff gefüllte, geschlossene Apparatur gebracht, die Zersetzung durch Zugabe von Wasser herbeigeführt und der gebildete Phosphorwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom in eine Vorlage mit alkalischer Bromlösung übergespült:

g Substanz	g $Mg_2P_2O_7$ im Reaktionsgefäß	g $Mg_2P_2O_7$ in der Vorlage
1. 0,1652	0,1510	0,0170
2. 0,1065	0,0990	0,0086

$P(CN)_3$ Ber. P 28,45 Gef. P 1. 28,35; 2. 28,45.

89,6 bzw. 91,0% P waren im Reaktionsgefäß geblieben, 10,0 bzw. 7,9% P in die Vorlage übergegangen.

Bei den Versuchen über den Umsatz des Phosphortricyanids mit Lauge wurden die Kristalle des Körpers in einen trockenen, verschlossenen Kolben gebracht, die Lauge im Überschuß hineingesaugt und nach einigem Schütteln in der klaren Lösung das gebildete Cyanid potentiometrisch bestimmt:

n-NaOH	g $P(CN)_3$	entspricht ber. g CN′	Verbr. cm^3 n/10-$AgNO_3$	entspricht gef. g CN′	% der Theorie nach VI S. 11
8	0,1461	0,1045	40,6	0,1055	101
	0,0888	0,0634	24,8	0,0645	101
1,5	0,2214	0,1584	60,2	0,1565	98,8
	0,2230	0,1595	60,0	0,1560	97,8
0,1	0,2562	0,1791	67,0	0,1741	95,2
	0,2212	0,1582	59,0	0,1534	96,9

Bei der Zersetzung mit Salzsäure verschiedener Konzentration kam die gleiche Vorrichtung zur Anwendung wie bei der Verseifung mit Wasser. In einer Versuchsreihe wurde der nach Reaktionsart VI, S. 11 entstandene Cyanwasserstoff nach dem Übertreiben in die vorgelegte Lauge potentiometrisch, in einer anderen sowohl der als Phosphorwasserstoff übergegangene, wie der im Reaktionsgefäß verbliebene Phosphor gravimetrisch bestimmt und daraus jedesmal die prozentualen Anteile der Reaktionen V und VI am Gesamtumsatz berechnet.

n-HCl	g $P(CN)_3$ entspricht ber. g CN′		Verbr. cm^3 n/10-$AgNO_3$	Entspricht gef. g CN′	Gef. % CN′ nach VI
0,1	0,1390	0,0994	37,8	0,0982	98,8
	0,1998	0,1429	54,0	0,1404	98,2
0,01	0,1060	0,0758	28,2	0,0733	93,4
	0,2620	0,1874	70,1	0,1820	92,5
0,001	0,2138	0,1529	55,0	0,1430	93,4
	0,1948	0,1393	49,6	0,1289	92,5

n-HCl	g $P(CN)_3$	gef. g $Mg_2P_2O_7$	gef. % P nach VI	gef. g $Mg_2P_2O_7$	Gef. % P nach V
0,1	0,1737	0,1728	97,2	0,0040	2,2
0,01	0,2145	0,2100	96,1	0,0088	3,8
0,001	0,2949	0,2792	91,7	0,0226	7,4

Die angegebenen Prozentzahlen für Phosphor beziehen sich auf den gesamten, im eingewogenen Tricyanid vorhandenen. Sie stellen daher die Beteiligung des Umsatzes gemäß V und VI an der Gesamtreaktion dar.

Bei allen Versuchen der Zersetzung mit Säure wurden geringe Mengen eines gelben Körpers beobachtet, welcher sich in Lauge löste, mit Säure wieder ausfiel; vermutlich handelt es sich um festen Phosphorwasserstoff. Eine nähere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Die bisher noch nicht vermerkten Messungen der Zersetzu gsspannung an den wäßrigen n/10-Lösungen des Kalium-dicyanimids und -nitrats wurden in der bisher üblichen Weise[1]) ausgeführt:

$KN(CN)_2$ Volt:	1,8	2,2	2,25	2,3	2,35	2,4	2,45	2,5	2,6	2,7
Teilstriche am Ampèremeter:	0	0	0	3	8	12	18	26	50	103
KNO_3 Volt:	1,7	2,1	2,2	2,3	2,35	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8
Teilstriche am Ampèremeter:	8	8	8	9	10	12	17	28	46	76

[1]) Birckenbach u. Kellermann, Ber. 58 (1925), 786.

Die Löslichkeit der Silbersalze in Wasser von Zimmertemperatur (18—20°) wurde aus Messungen der EMK der jeweiligen Ketten abgeleitet:

Ag | gesätt. Silber-pseudohalogenid-Lösung | KNO_3 konz. | n/10-$AgNO_3$-Lösung | Ag.

Die Messung von Ketten, bei denen die Pseudohalogen-Ionen-Konzentration durch Zugabe von Alkalisalz in bekanntem Maße vergrößert, die der Silber-Ionen entsprechend vermindert werden kann, unterblieb, da zumindest für das Silberselenocyanid die Komplexbildung mit Kaliumselenocyanid feststeht. Das Silbersalz wird von starker Kaliumselenocyanid-Lösung glatt gelöst.

Die Berechnung der Löslichkeiten erfolgt in der bekannten Weise:

$$\frac{E}{RT} = \lg C_1 - \lg C_2 .$$

Für RT, in Volt, galt 0,0576; E bedeutet die gemessene EMK der Kette, C_1 die bekannte, C_2 die unbekannte Silber-Ionenkonzentration. Als Aktivitätsfaktor der 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung wurde 0,82 eingesetzt.

Die folgende Zusammenstellung bringt die an den Ketten beobachteten Potentialdifferenzen, die daraus abgeleitete Löslichkeit des Pseudohalogen-silbersalzes in Mol/Liter, das Löslichkeitsprodukt und die Löslichkeit in g/Liter.

Substanz	Volt	Löslichkeit, t 18—20°		
		Mol/L	Produkt	g/L
AgOCN[1])	0,1284	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	$7{,}2 \cdot 10^{-2}$
AgSeCN	0,3810	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$4{,}0 \cdot 10^{-16}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
$AgN(CN)_2$	0,1929	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$
$AgC(CN)_3$	0,1779	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$	$4{,}6 \cdot 10^{-9}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$

Das zur Dichtemessung benutzte Natriumcyanid wurde durch Umkristallisieren aus absol. Methylalkohol gereinigt. Nach der potentiometrischen Analyse mit Silbernitrat-Lösung war es 98,3%ig. Die Dichtebestimmung wurde mit Toluol als Pyknometer-Flüssigkeit ausgeführt.

10,239, 9,944 g NaCN verdrängten 5,546, 5,384 g Toluol; [d_4^{20} 0,863 g] d_4^{20} NaCN = 1,595, 1,596. Molvolumen = 30,73.

[1]) Nach Beilstein, III. Aufl. 1910, S. 35, löst 1 Liter bei 22° $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ g AgOCN.

Clausthal, *Chemisches Institut der Bergakademie.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1930.)

Zur Raum-Chemie der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride

(Zugleich VII. Mitteilung in der von L. Birckenbach und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe über Pseudohalogene)

Von Karl Huttner und Siegfried Knappe

Mit einer Figur im Text

Im Anschluß an die voranstehende Arbeit, in welcher auf die chemischen Verwandtschaften der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride hingewiesen wurde, soll hier auf ihre Volumverhältnisse eingegangen werden. Um den Vergleich der Molvolumina von Stoffen, welche bei gewöhnlicher Temperatur verschiedenen Zustandsformen angehören, teils gasförmig, teils flüssig oder fest sind, durchzuführen, wird, den Arbeiten von W. Biltz[1]) folgend, als Basis die Raum-Beanspruchung eines Moles beim absoluten Nullpunkt, das Nullpunkts-Volumen[2]), gewählt. Salze ändern mit sinkender Temperatur die Dichte nur wenig, so daß ihr bei gewöhnlicher Temperatur bestimmtes Molvolumen dem Nullpunkts-Volumen nahe kommt[3]). In der zeichnerischen Darstellung sind die Nullpunkts-Volumina der flüchtigen Hydride CH_4, NH_3 und OH_2 in gleichen Abständen in der Gruppenfolge des periodischen Systems (IV—VII), ebenso die Nullpunkts-, oder, in Annäherung an diese, die Mol-Volumina der festen

---

[1]) Hauptsächlich wird hingewiesen auf die Abhandlung: „Zur Kenntnis des Volumgesetzes der festen Stoffe" von W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 16. Juli 1926.

[2]) Vgl. L. Lorenz, Z. anorg. u. allg. Chem. **103** (1928), 243.

[3]) Der Vergleich der Volumina der festen Stoffe untereinander und die Verwendung ihres bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Molvolums an Stelle des Nullpunkt-Volums ist nur unter dem Vorbehalt gültig, daß ihre Dichte keine wesentlich größere Temperatur-Abhängigkeit zeigt, als die bisher untersuchten Beispiele (1—2% von Zimmer-Temperatur bis zum absoluten Nullpunkt[4]), daß ferner mit sinkender Temperatur kein mit Volumänderung verbundener Wechsel des Kristallgitters eintritt. Auf diesen Voraussetzungen beruht die hier gegebene Darstellung der Volumverhältnisse.

[4]) F. Henglein, Z. Elektrochem. **31** (1925), 424.

Stoffe für eine Auswahl der zu vergleichenden Verbindungen eingetragen.

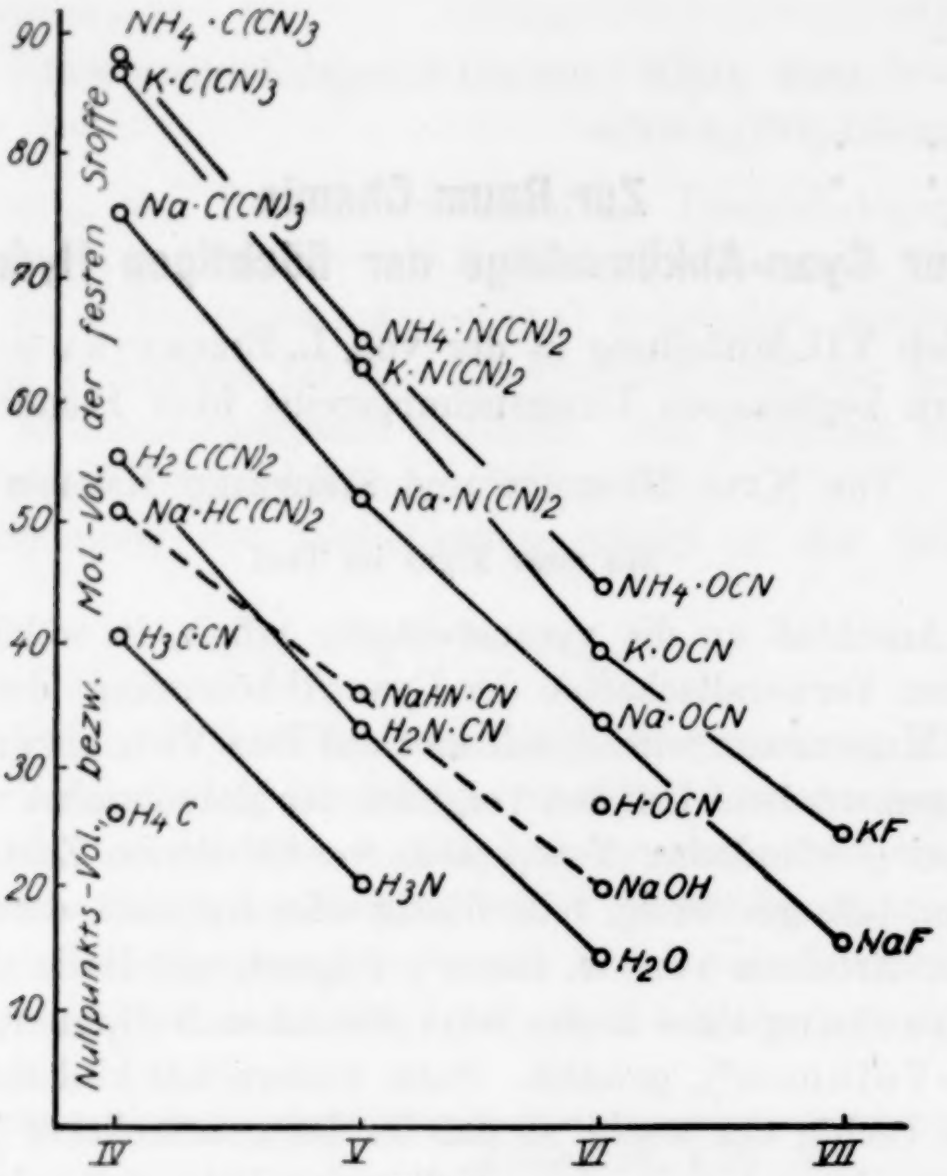


Fig. 1

Bemerkenswert ist der in gleichen Schritten von etwa 6 Molvolum-Einheiten erfolgende Anstieg der Nullpunkts-Volumina der flüchtigen Hydride[1]):

$CH_4 \sim 26$ Δ etwa 6 $NH_3 \sim 19$—20 Δ etwa 6 $OH_2 \sim 14$.

Diese Stetigkeit im Wachsen der Raum-Beanspruchung[2]), verbunden mit er regelmäßigen Änderung der Volumina beim Ersatz

[1]) Die Daten sind den Zusammenstellungen von W. Biltz, l. c., entnommen; für Ammoniak vgl. ferner W. Biltz u. G. Balz, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 327. Für Fluorwasserstoff ist kein sicherer Wert bekannt; aus D 13^0 $\sim$ D Sdp. = 0,988 berechnet sich nach L. Lorenz, l. c., das Nullpunkts-Volumen zu 14,4; E. Birk und W. Biltz[3]) schließen aus Volummessungen an komplizierten Cobaltfluoriden auf das halb so große Volumen 7,7. Es ist zu bemerken, daß sich dieses Datum der gleichmäßigen Stufenfolge der Molvolumina der übrigen Hydride anschließt.

[2]) E. Birk u. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 117.

[3]) Über die allgemeine Formulierung der Volumverhältnisse bei den Hydriden und den von ihnen ableitbaren Pseudoatomen vgl. H. G. Grimm,

eines oder mehrerer Wasserstoffe eines jeden Hydrids durch eine Cyangruppe oder durch ein Metall, macht die Raum-Chemie der Hydrid-Abkömmlinge übersichtlich. Um den Anstieg der Volumina in der Zeichnung zu betonen, sind dort die chemisch gleichartigen Körper zu Reihen zusammengefaßt. Über Einzelheiten unterrichtet Tabelle 1, in welcher die Molvolumina aller untersuchten Cyan-Verbindungen mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sowie die Fluoride gesammelt und die Unterschiede der Molvolumina benachbarter Verbindungen eingetragen sind.

Tabelle 1[1])

Subst.	IV	IV—V	V	V—VI	VI	VI—VII	VII
	$C(CN)_3$	Δ	$N(CN)_2$	Δ	OCN	Δ	F
Na	75,7	23,8	51,9	18,4	33,5	18,4	15,1
K	86,9	24,2	62,7	23,3	39,4	16,0	23,4
NH_4	88,4	23,5	64,9	20,2	44,7	—	—
Ag	75,3	22,7	52,6	16,5	36,1	14,4	21,7
Tl	80,8	17,6	63,1	18,2	44,9	—	—
Hg	67,8	9,2	58,6	18,4	40,2	15,0	25,2
Pb	—	—	—	—	59,0	29,2	29,8
	$C(CN)_2$	Δ	N(CN)	Δ	O		
H_2	55,4	22,6	32,8	18,8	14,0		
NaH	51,7	15,8	35,9	16,1	19,8		
Ca	—	—	34,5	18,0	16,5		
Ag_2	—	—	44,2	12,9	31,3		
	C(CN)	Δ	N				
H_3	40,6	20,6	20				

Bei idealer Gültigkeit der Volum-Additivität[2]) sollte sich die annähernd stetig wachsende Raum-Beanspruchung der Hydride OH_2–NH_3–CH_4 auch auf ihre Abkömmlinge übertragen. Doch zeigen vier von den fünf angeführten Differenzen Δ IV—VII, wenn der Volumunterschied der Bleisalze mit dem halben Wert einbezogen wird,

---

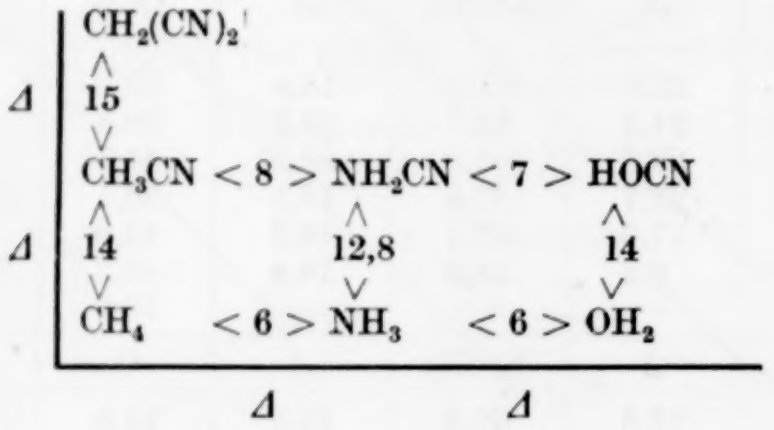
Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **24** (1927). Über eine Zusammenstellung von Angaben, die sich auf die Molekül-Durchmesser der flüchtigen Hydride und auf davon abhängige Größen beziehen, aus denen auch zum Teil die Stetigkeit des Anwachsens der Raum-Beanspruchung von H_2O zu CH_4 zu ersehen ist, vgl E. Brüche, Ann. d. Phys. (5) **1** (1929), 131.

[1]) Die Volumdaten sind, soweit möglich, aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, teils auch aus den Intern. Crit. Tables entnommen. Im übrigen wird auf die Zusammenstellung in der Beschreibung der Versuche verwiesen.

[2]) Über die Volum-Additivität bei organischen Verbindungen siehe W. Biltz, Lieb. Ann. **453** (1927), 259; S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **1927**, S. 1786.

Werte zwischen 14—16, 6 von den 10 Δ V—VI bleiben in den Grenzen 18—20 und 6 von den 9 Δ IV—V in den Grenzen 21—24. Im allgemeinen vergrößern sich also die Differenzen von den Sauerstoff- zu den Kohlenstoffverbindungen hin, und als Folgerung daraus kann gelten, daß die drei Cyangruppen der Tricyanmethylsalze der Anziehung durch das Zentralatom Kohlenstoff weniger unterliegen als die eine Cyangruppe der des Sauerstoffes im Cyanat. Die Raum-Beanspruchung der Cyangruppe ist in Tricyanmethyl-verbindungen demnach durchschnittlich größer als in Cyanaten.

Der Vergleich von Verbindungen ähnlicher Raum-Beanspruchung, also von solchen mit gleichviel Cyangruppen, geht, soweit er durchführbar ist, aus folgender Zusammenstellung hervor.



Ähnlichkeit der Raumbeanspruchung zeigen paarweise die Natriumverbindungen NaOH und NaF (19,8 und 15,1), NaOCN und NaHNCN (33,5 und 35,9) $NaN(CN)_2$ und $NaHC(CN)_2$ (52,0 und 51,7). Diese Beispiele erweisen, da es sich um Natriumsalze der nach S. 17 physikalisch vergleichbaren Cyanderivate handelt, die Volum-Verwandtschaft isosterer Verbindungen.

Bemerkenswert ist die Wirkung der Substitution eines Wasserstoffes der Wasserstoffverbindungen der zweiwertigen Reste O, NCN und $C(CN)_2$. Sie bedingt bei Wasser und Cyanamid eine Erhöhung, beim Malon-nitril eine Verminderung der Raum-Beanspruchung in dem Maße, daß sich ein gerader Anstieg von der Sauerstoff- zur Kohlenstoff-Verbindung ergibt (vgl. Tabelle 1, Fig. 1, S. 28 u. 29).

Eine Zergliederung der Molvolumina in die Einzelräume der Komponenten sei hier unterlassen und nur allgemein auf den Vorteil einer zusammenfassenden Betrachtung der Volumverhältnisse aller Hydrid-Abkömmlinge für alle übereinstimmenden Zustände hingewiesen. Die Kopp'sche Regel, welche das Volumen beim Siedepunkt als Grundlage des Volumvergleiches benutzt, muß sich z. B. für die Alkylderivate der Hydride in ähnlich klarer Weise darstellen

lassen, wie dies für die Cyan-Abkömmlinge in Fig. 1, S. 28 geschehen ist. Der Wert einer solchen Gesamtbetrachtung, zu der das Material vorerst unzureichend ist, wird für die Volum-Chemie in der großen Zahl der auswertbaren, jeweils der chemischen Formel nach gleichen Differenzen liegen, die gebildet werden können, einmal in den Reihen mit demselben Zentralatom, dann in denen mit gleicher Anzahl von Liganden — den Verbindungen ähnlicher Raum-Beanspruchung — endlich in den chemisch verwandten Reihen mit jeweils gleicher Zahl unsubstituierter Wasserstoffe.

Tabelle 2

Subst.	OCN	Δ	F	SCN	Δ	Cl	SeCN	Δ	Br
Na	33,5	18,4	15,1	46,7	19,7	27,0	51,5	19,4	32,1
K	39,4	16,0	23,4	51,6	14,1	37,5	61,5	18,2	43,3
Ag	36,1	14,4	21,7	44,3	18,5	25,8	46,3	17,3	29,0
Tl	44,9	15,6	29,3	53,0	18,9	34,1	56,7	19,1	37,6
Hg	40,2	15,0	25,2	48,6	15,6	33,0	—	—	—
Pb	59,0	29,2	29,8	79,2	31,8	47,4	89,0	33,5	55,5

Tabelle 2 stellt eine Anzahl von Molvolum-Werten cyan-haltiger Salze mit Sauerstoff, Schwefel und Selen als Zentralatom den entsprechenden Fluoriden, Chloriden und Bromiden gegenüber und führt zugleich, im Sinne von Tabelle 1, die Volumdifferenzen auf. Einheitlichkeit ist nicht festzustellen. Nur für Natrium- und Bleiverbindungen kann eine Linear-Beziehung formuliert werden, nach welcher sich das Volumen der Pseudohalogenide aus dem der Halogenide entwickeln läßt. Die Gleichung der Geraden:

$$\text{Vol. Me}\cdot\text{PseudoHlg} = a\cdot\text{Vol. Me}\cdot\text{Hlg} + b$$

liefert, wenn aus den Ansätzen für Cyanat–Fluorid, Rhodanid–Chlorid bei den Natrium- und Bleisalzen die Konstanten a und b berechnet werden, aus den Volumwerten der Bromide von Natrium und Blei die der entsprechenden Selenocyanide:

	Ber.	Gef.	Δ %	*a*	*b*
NaSeCN	52,3	51,5	+ 1,6	1,11	16,7
$Pb(SeCN)_2$	88,5	89,0	− 0,6	1,15	24,8

Im Zusammenhang damit läßt sich das Volumen der Blei-pseudohalogenide annähernd aus dem der Natrium-pseudohalogenide entwickeln: Vol. Blei-pseudohalogen = a · Vol. Natrium-pseudohalogen + b. Werden aus den beiden Ansätzen für Cyanat und

Rhodanid *a* (1,53) und *b* (7,7) abgeleitet, so ist für das Volumen des Bleiselenocyanides zu berechnen:

$Pb(SeCN)_2$; ber. 89,0; gef. 86,5; $\Delta + 3\,\%$.

Lineare Volumbeziehungen in dem Ausmaße, wie sie nach den Vorarbeiten von K. Fajans und H. G. Grimm [1]) von W. Biltz[2]) bei den Halogenen und ihren Verbindungen gefunden wurden, zeigen die cyanhaltigen Pseudohalogene demnach nicht. Auf teils strenge, teils angedeutete Linearfunktionen zwischen den Volumwerten der Edelgase, der Halogene und denen der Elemente der VI. Gruppe wies W. Biltz[3]) hin. Einen Beitrag dazu liefern die Cyan-Sauerstoff-, Cyan-Schwefel- und Cyan-Selen-verbindungen von Natrium und Blei, für welche oben die verknüpfenden Beziehungen zu den Halogenen angeführt wurden.

Beschreibung der Versuche

Im folgenden werden die Darstellungsweisen der neu gemessenen Salze, die zu ihrer Reinheits-Bestimmung angewandten Methoden, sowie die aus dem Ergebnis der Analysen berechneten Reinheitsgrade kurz angeführt. Auf die Angabe von Analysenzahlen wird verzichtet. Zugleich finden sich in dieser, nach gleichen Kationen geordneten Zusammenstellung die Literatur-Nachweise für die bereits bekannten, im vorhergehenden benutzten Dichte-Messungen. Die hier gebrauchte Bezifferung der Substanzen kehrt wieder in Tabelle 3, welche die Einzelheiten der Dichtemessungen enthält.

1. H_3CCN: Das Nullpunkts-Volumen 40,6 ist aus der Abhandlung von S. Sugden[4]) entnommen.
2. HOCN: Aus der Dichte der Cyansäure $\square^0$ 1,14 (Internat. Crit. Tabl.), welche in Annäherung als Dichte beim Siedepunkt gelten kann, wird das Nullpunkts-Volumen nach Lorenz[5]) zu 26 bis 27 berechnet.
3. H_2NCN: Darstellung nach Dtsch. Reichs-Pat. 164724 (Chem. Zbl. **1905**, II 1650). Zur Analyse wurde die Substanz in ammoniakalischer Lösung mit $AgNO_3$-Lösung gefällt, das Ag_2NCN bei 100° getrocknet und gewogen: 98,5%ig.
4. $H_2C(CN)_2$: Rein weißes Präparat vom Schmelzp. 31,9°.
5. NaOCN: $D.^{20}$ 1,937, Cranston u. Livingstone [Journ. chem. Soc. London **1926**, I, 501).

---

[1]) K. Fajans u. H. G. Grimm, Z. Physik **2** (1921), 299.
[2]) W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 241.
[3]) Z. Elektrochem. **28** (1922), 65; Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 84.
[4]) S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1786.
[5]) Vgl. L. Lorenz, Z. anorg. u. allg. Chem. **103** (1928), 243.

6. $NaSCN$: Aus abs. Alkohol umkristallisiert, bei 100° getrocknet, mit n/10-$AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert: 99,8% ig.

7. $NaSeCN$: NaCN wurde zusammen mit rotem Selen in abs. Alkohol am Rückfluß gekocht; Proben der aus Alkohol umkristallisierten Substanz mit n/10-$AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert: 100% ig.

8. $NaHNCN$: Frisch bereitete alkoholische Natriumäthylat-Lösung wurde mit einem Überschuß von Cyanamid versetzt, das Natriumsalz NaHNCN mit abs. Äther ausgefällt und gewaschen; gewogene Proben kamen sofort nach dem Verseifen mit Wasser zur Titration mit n/10-HCl-Lösung; daraus berechnet: 99,2% ig.

9. $NaN(CN)_2$: Durch Umsetzen des Silbersalzes $AgN(CN)_2$ (vgl. S. 46) mit weniger als der berechneten Menge Natriumbromid und vorsichtigem Abdunsten der Lösung gewonnen. Zwecks Analyse als Silbersalz in wäßriger-alkoholischer Lösung gefällt, mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet: 98,9% ig.

10. $NaHC(CN)_2$: Darstellung nach Schmidtmann [Ber. **29** (1896), 1171], analysiert wie unter 8: 99,6% ig.

11. $NaC(CN)_3$: Darstellung des Silbersalzes $AgC(CN)_3$ s. Birckenbach und Huttner [Ber. **62** (1929), 157]. Analyse analog 9: 99,4% ig.

12. $KOCN$: D.^{20} 2,056: Livingstone u. Cranston (l. c. 5.); D.^{20} 2,065: Hendricks u. Pauling [Journ. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 2904].

13. $KSCN$: Käufliches Salz nach dem Umkristallisieren bei 100° getrocknet; mit n/10-$AgNO_3$ potentiometriert: 100,1% ig.

14. $KSeCN$: Darstellung und Analyse analog 7: 99,8% ig.

15. $KN(CN)_2$: Darstellung und Analyse analog 9: 99,8% ig.

16. $KC(CN)_3$: Darstellung und Analyse analog 11; ferner Kalium-Bestimmung als K_2SO_4: 99,7% ig.

17. NH_4OCN: Wasserfreie Cyansäure wurde aus Cyanursäure durch Erhitzen dargestellt und bei − 60° kondensiert, sodann 20—25 cm³ davon, durch Fortnahme der Kühlung, in etwa 50 cm³ wasserfreien Äther von − 60° abdestilliert und in die kaltgehaltene Lösung langsam aus einer Bombe Ammoniak eingeleitet; der dabei entstehende weiße Salzbrei wird, nach dem Anwärmen auf Zimmertemperatur, abgenutscht, mit Äther nachgewaschen und sofort zur Analyse wie zur Dichtemessung gebraucht. Um etwa vorhandenen, durch Umlagerung entstandenen Harnstoff zu erkennen, wurde mit n/10-$AgNO_3$-Lösung sogleich nach der erfolgten Auflösung gewogener Proben gefällt, mit wenig Wasser gewaschen: 99,0% ig. Dieselbe Bestimmung des Cyanates erfolgte nach der Verwendung des Salzes zur Dichtebestimmung: 96%-g; 4% Harnstoff waren inzwischen also gebildet worden. Die Stickstoffbestimmung ergab vor- und nachher: NH_4OCN bzw. $CO(NH)_2$. Ber. N 46,69, Gef. N 46,81 und 46,85.

18. $NH_4 \cdot N(CN)_2$: Mit NH_4Br aus $AgN(CN)_2$ (Überschuß!) dargestellt durch Schütteln in abs. methylalkoholischer Suspension. Die Lösung von $NH_4N(CN)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet; farblose Kristalle, Analyse vgl. 9: 98,1%ig.

19. $NH_4 \cdot C(CN)_3$: Aus NH_4Br und $AgC(CN)_3$ dargestellt wie 18. Farblose Kristalle; Analyse wie 9: 99,4%ig.

20. AgOCN: Aus der frisch bereiteten Lösung von geschmolzenem KOCN mit $AgNO_3$-Lösung kalt gefällt; mit Alkohol und Äther gewaschen, das im Exsiccator getrocknete Salz war, aus dem Silbergehalt berechnet: 99,8%ig.

21. AgSCN: Der Silbergehalt wurde nach dem Auflösen des Salzes mit heißer konz. Schwefelsäure in der sodann verdünnten Lösung potentiometrisch mit n/10-KJ-Lösung bestimmt: 99,8%ig.

22. AgSeCN: Kristallin gefälltes Salz; Analyse wie bei 21; die potentiometrische Ag-Titration erfolgte jedoch mit n/10-KBr-Lösung statt mit KJ-Lösung, um die Ausscheidung von Jod durch die bei der Oxydation mit konz. Schwefelsäure gebildete selenige Säure zu vermeiden; 99,7%ig.

23. $AgN(CN)_2$: Darstellung siehe S. 46 C analysiert wie 21: 99,7%ig.

24. Ag_2NCN: Aus ammoniakalischer Cyanamid-Lösung mit $AgNO_3$-Lösung gefällt; Analyse wie 21: 99,6%ig.

25. $AgC(CN)_3$: Darstellung siehe 11. Analyse wie 21: 99,8%ig.

26. TlOCN: Wird die wäßrige Lösung von Thallosulfat unter Rühren mit Kaliumcyanat-Lösung versetzt, und geschieht die Kristallisation langsam durch Verdunsten, so entstehen gut ausgebildete Nadeln, die jedoch zu hohen Tl-Gehalt aufweisen:

TlOCN. Ber. Tl 82,9, Gef. Tl 86,8.

Wird die Ausscheidung eines Niederschlages durch Zugabe von Alkohol zur frisch bereiteten Lösung von $TlSO_4$ und KOCN bewirkt, so rückt der Thalliumgehalt des farblosen, ausgefällten Salzes nahe an den für das Thalliumcyanat geforderten; 97,5%ig.

TlOCN. Ber. Tl 82,9, Gef. Tl 80,85 und 80,75.

Die Bestimmung des Thalliums geschah als Chromat nach L. Moser, Monatsh. Chem. **47** (1926), 709.

27. TlSCN: Aus Thallosulfat-Lösung mit Kaliumrhodanid-Lösung kristallin gefällt. Tl als $TlSO_4$ durch Abrauchen mit H_2SO_4 bestimmt: 98,8%ig.

28. TlSeCN: Aus der wäßrigen alkoholischen Lösung von Thalloacetat mit der gleichen Lösung von Kaliumselenocyanid gefällt; schwach gelbes, kristallines Salz. Nach der Oxydation mit HNO_3 das Thallium als Chromat s. 26 und im Filtrat das Selen durch Hydrazinsulfat gefällt; gemäß Tl-Bestimmung: 99,4%ig; gemäß Se-Bestimmung: 98,0%ig.

29. $TlN(CN)_2$: $AgN(CN)_2$ mit weniger als der berechneten Menge TlBr in methylalkoholischer Suspension geschüttelt, filtriert und abgedunstet; farblose Kristalle. Tl als Chromat bestimmt: 99,8%ig.

30. $TlC(CN)_3$: Herstellung und Analyse analog 29: 99,6%ig.

31. HgOCN: Eine mittels metall. Quecksilber von Mercuri-Ionen befreite, schwach saure Mercuronitrat-Lösung mit weniger als der berechneten Menge Kaliumcyanat-Lösung gefällt; schwach graues Salz; zur Analyse wurde das Quecksilber aus der schwach salpetersauren Lösung auf eine verkupferte Platin-Elektrode bei 0,5 Amp., 3,5 V. niedergeschlagen: 99,7%ig.

32. HgSCN: Darstellung und Analyse wie 31; zuerst fällt ein dunkelgraues Salz[1]) aus, welches am Licht in etlichen Tagen vollkommen weiß wird; 99,4%ig.

33. $HgN(CN)_2$: Darstellung und Analyse wie bei 31; weißes, kristallines Salz: 99,5%ig.

34. $HgC(CN)_3$: Darstellung und Analyse wie bei 31; weißes Salz: 99,8%ig.

35. $Pb(OCN)_2$: Bleiacetat-Lösung wurde unter Rühren zu Kaliumcyanat-Lösung gegeben, mit Alkohol und Äther getrocknet. Das Blei als Sulfat bestimmt: 98,7%ig.

36. $Pb(SCN)_2$: Schwach salpetersaure Lösung von Bleinitrat zu Kaliumrhodanid-Lösung gegeben. Kristalliner Niederschlag: 99,7%ig.

37. $Pb(SeCN)_2$: Bleiacetat-Lösung lief unter Rühren in einen geringen Überschuß von Kaliumselencyanid-Lösung ein; schwach gelbliches, kristallinisches Salz. Zur Analyse wurden Proben mit Königswasser gelöst und das Selen durch 4maliges Abrauchen mit 20 cm^3 konz. HCl als Chlorid verflüchtigt, das Blei sodann als Sulfat bestimmt:

$Pb(OCN)_2$. Ber. Pb 49,60, Gef. Pb 49,95, 50,04.

38. CaNCN: Dem Molvolumen liegt die Röntgendichte 2,2 zugrunde. Dehlinger, Z. Kristallogr. **65** (1927), 286.

Die Dichtebestimmungen wurden in Pyknometern von 25—30 cm^3 Inhalt ausgeführt. Vor und noch während der Zugabe der Verdrängungsflüssigkeit (Toluol) befanden sich die mit dem zu prüfenden Salz gefüllten Meßgefäße in einem mittels einer Ölkapselpumpe evakuierten Glasgerät; das sonst lästige Anhaften von Luftblasen am Salze konnte dadurch vermieden werden. Das Angleichen der Temperatur (20°) erfolgte in einem Thermostaten, welcher innerhalb $\pm 0{,}1°$ konstant blieb. Die Wägungen wurden bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. Die folgende Tabelle enthält sämtliche zur Berechnung der

[1]) Bei den Versuchen Mercuro-selenocyanid herzustellen, wurde die Erfahrung gemacht, daß beim Versetzen einer Mercuronitrat-Lösung mit KSeCN-Lösung ein dunkelgrauer Niederschlag fällt, anscheinend ein Gemisch von Mercuri-selenocyanid und Quecksilber; met. Quecksilber konnte dabei beobachtet werden. Nach tagelangem Stehen am Licht hellt sich die Farbe des Niederschlages über Dunkel-oliv zu Gelb-grün auf; ein nicht reproduzierbarer Versuch lieferte ein rein gelbes Salz. Offenbar erfolgt zeitlich zunehmende Reduktion des beim Ausfällen entstandenen Mercurisalzes. Analysenreines Mercuroselencyanid wurde nicht erhalten.

Dichten und der Molvolumina nötigen Angaben. Die römischen, dem Gewicht des verdrängten Toluols zugefügten Zahlen verweisen auf seine Dichte. Bei der Bestimmung der Dichten von Malon-nitril und Cyanamid wurden jeweils die gesättigten Toluollösungen (*D* I und *D* III) verwendet.

D_4^{20} des benutzten Toluols bzw. der bei 20° gesättigten Lösung:

I = 0,8647, II = 0,8646, III = 0,8669, IV = 0,8639, V = 0,8631.

Tabelle 3

Substanz	Mol.-Gew.	Einwage in g	Verdrängtes Toluol in g		D_4^{20}	Mittel	Mol.-Vol.
3 H_2NCN	42,03	10,6520	I	7,1897	1,281	1,282	32,78
		11,6058		7,8234	1,283		
4 $H_2C(CN)_2$	66,03	13,1051	III	9,5336	1,191	—	55,44
6 NaSCN[1])	81,08	11,1739	IV	5,5296	1,746	1,735	46,73
		30,3106		15,1758	1,725		
7 NaSeCN	128,21	13,4808	IV	4,6744	2,491	2,490	51,49
		17,4658		6,0610	2,489		
8 NaHNCN	64,02	6,3818	II	3,0980	1,781	1,782	35,92
		6,4027		3,1061	1,782		
9 $NaN(CN)_2$	89,02	7,8130	IV	3,9398	1,713	1,714	51,94
		7,4560		3,7548	1,715		
10 $NaHC(CN)_2$	83,02	5,4308	II	2,9269	1,604	1,607	51,66
		4,1301		2,2170	1,610		
11 $NaC(CN)_3$	113,02	8,4420	II	4,8858	1,493	1,493	75,70
		8,4062		4,8618	1,494		
13 KSCN	97,18	21,5532	IV	9,8915	1,882	1,882	51,64
		18,9453		8,6935	1,883		
14 KSeCN[2])	144,31	37,2786	IV	13,7951	2,335		
		39,6982	IV	14,5282	2,360	2,347	61,49
		16,8248	V	6,1870	2,347		
15 $KN(CN)_2$	105,12	8,3215	V	4,2828	1,677	—	62,68
16 $KC(CN)_3$	129,13	13,7800	V	8,0090	1,485	—	86,96
17 NH_4OCN[3])	60,05	9,5500	II	6,1534	1,342	1,342	44,75
		9,7888		6,3043	1,342		
18 $NH_4N(CN)_2$	84,07	8,0479	II	5,3708	1,295	1,296	64,87
		5,9238		3,9456	1,298		

[1]) 2 verschiedene Salze.

[2]) 3 verschiedene Salze.

[3]) Das Molvolumen des isomeren Harnstoffs (44,98 D_4^{20} 1,335) erscheint gegenüber dem hier ausgegebenen Datum des Ammoniumcyanates um $^1/_2$% höher. Eine nochmalige Wiederholung der Messung mit neu hergestellten Ammoniumcyanat, für die die Zeit mangelte, müßte die Bestätigung dieses auffälligen Umstandes erbringen.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Substanz	Mol.-Gew.	Einwage in g	Verdrängtes Toluol in g		D_4^{20}	Mittel	Mol.-Vol.
19 $NH_4C(CN)_3$	108,06	9,7232 10,3908	II	6,8768 7,3472	1,222 1,223	1,222	88,43
20 AgOCN	149,9	12,4548 14,0240	II	2,5969 2,9132	4,147 4,162	4,154	36,08
21 AgSCN	165,96	34,8632	IV	8,0392	3,746	—	44,30
22 AgSeCN	213,09	29,4645 29,0373	IV	5,5255 5,4566	4,607 4,597	4,602	46,30
23 $AgN(CN)_2$	173,904	12,6861	IV	3,3129	3,308	—	52,57
24 $AgC(CN)_3$	197,904	14,9118	IV	4,8989	2,630	—	75,25
25 Ag_2NCN	255,78	11,2182 18,5558	II	1,6752 2,7699	5,785 5,792	5,788	44,20
26 TlOCN	246,41	12,4062	IV	1,9533	5,487	—	44,91
27 TlSCN	262,48	22,4126	IV	3,9068	4,956	—	52,96
28 TlSeCN	309,61	22,8176 22,7605	IV	3,6057 3,6026	5,467 5,457	5,462	56,68
29 $TlN(CN)_2$	270,43	10,4372 10,3844	II	2,1077 2,0958	4,281 4,284	4,283	63,14
30 $TlC(CN)_3$	294,43	9,2828 9,0680	IV	2,1962 2,1527	3,651 3,639	3,645	80,78
31 HgOCN	242,61	18,1464 17,9424	IV II	2,5962 2,5747	6,038 6,025	6,032	40,22
32 HgSCN	258,68	13,5458 13,3960	IV II	2,1947 2,1837	5,332 5,304	5,318	48,64
33 $HgN(CN)_2$	266,63	14,7434 13,9450	IV II	2,7943 2,6554	4,558 4,540	4,549	58,61
34 $HgC(CN)_3$	290,62	8,1471 10,0270	IV II	1,6361 2,0275	4,302 4,276	4,289	67,76
35 $Pb(OCN)_2$	291,22	13,2392 14,4099	IV	2,3141 2,5231	4,942 4,934	4,938	58,97
36 $Pb(SCN)_2$	323,35	17,9677 16,6270	IV	3,8022 3,5200	4,082 4,081	4,082	79,21
37 $Pb(SeCN)_2$	417,61	16,6562 16,8522	IV	3,0629 3,1049	4,698 4,689	4,694	88,97

Clausthal, *Chemisches Institut der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1930.

Über die Beweglichkeit der Pseudohalogen-Ionen der Cyan-Abkömmlinge der flüchtigen Hydride (OCN, SCN, SeCN, $N(CN)_2$, $C(CN)_3$)) und die Beweglichkeit des Azid-Ions

(Zugleich VIII. Mitteilung über Pseudohalogene)

Von Lothar Birckenbach und Karl Huttner

Mit einer Figur im Text

Die vielfachen, in den beiden voranstehenden Abhandlungen besprochenen Zusammenhänge innerhalb der Cyan-Derivate der flüchtigen Hydride ließen für die Anionen der einander chemisch eng verwandten Pseudohalogen-Wasserstoffsäuren, der Oxycyan-, Rhodan-, Selenocyan-, Dicyanimid- und Tricyanmethyl-Wasserstoffsäure, charakteristisch abgestufte Beweglichkeiten in der wäßrigen Lösung erwarten. Bezeichnend für die Säure-Ionen ist die Größe ihrer Beweglichkeit in der unendlich verdünnten Lösung und die Kenntnis dieses Wertes, ausgedrückt im Leitfähigkeitsmaß Ohm^{-1}, ist zugänglich durch die Messung des Leitvermögens der Salzlösungen bei verschiedenen Verdünnungen.

Die Prüfung der bisher bekanntgewordenen Angaben und die Bestimmung der noch nicht gemessenen Leitfähigkeiten wurde an den Kalium- oder Natrium-Salzen bei 18^0 und 25^0 durchgeführt. In Tabelle 1 sind die gefundenen Beweglichkeiten der genannten sowie die der Halogen-Ionen[1]) und die daraus nach $\beta = \frac{\Lambda\infty\,25 - \Lambda\infty\,18}{\Lambda\infty\,18 \cdot 7}$ berechneten Temperatur-Koeffizienten verzeichnet. Zugleich enthält sie die Molvolumina der Kaliumsalze. Übersichtlich bietet den Vergleich der Leitfähigkeiten die zeichnerische Darstellung (Fig. 1, S. 39), in der die Molvolumina der Kaliumsalze und die Beweglichkeiten ihrer Anionen (25^0) gegeneinander aufgetragen sind, da für die Beweglichkeit nächst der Hydratation die absolute Größe der Ionen mitbestimmend ist und für diese der Vergleich der Molvolumina von Salzen mit gleichem Kation ein ungefähres, relatives Maß liefert.

---

[1]) Aus P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, III (Handb. d. allgem. Chem. von W. Ostwald und O. Drucker, Leipzig 1924).

Tabelle 1[1])

Anionen	Molvolumina der Kaliumsalze	$\Lambda \infty$ 25° Anion	$\Lambda \infty$ 18° Anion	Temperatur-Koeffizienten $\beta \cdot 100$
F′	23,4	52,6	46,2	1,98
Cl′	37,5	76,6	65,6	2,40
Br′	43,3	78,4	67,2	2,38
J′	53,2	76,4	66,4	2,15
OCN′	39,4	63,2	53,4	2,47
SCN′	51,6	65,8	56,6	2,32
SeCN′	61,5	63,7	54,9	2,29
$N(CN)_2'$	62,7	53,5	45,5	2,61
$C(CN)_3'$	86,9	45,8	37,3	3,29

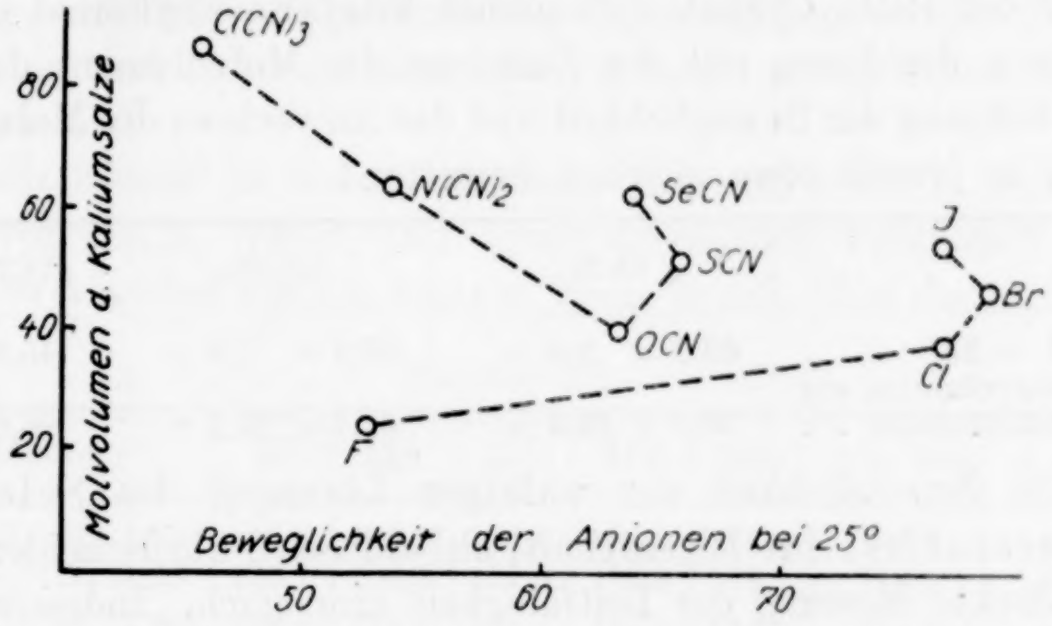


Fig. 1

Ausgeprägt ist die Analogie des Leitvermögens der Halogen-Ionen Chlor, Brom und Jod mit dem der Pseudohalogen-Ionen Oxycyan, Rhodan, Selenocyan. Trotz des Unterschiedes der aus der Gegenüberstellung der Mololumina zu folgernden Größe der Ionen Chlor und Jod, Cyanat und Selenocyan wandern beide etwa gleich schnell, während Brom und Rhodan beweglicher sind als die verglichenen Paare. Wie bei den Halogenen kann der Gang in der Größe der Beweglichkeiten der Pseudohalogen-Ionen Oxycyan, Rhodan und Selenocyan als die Resultante zweier Einflüsse betrachtet werden: der Behinderung des Leitvermögens durch die in der Reihe OCN—SCN—SeCN wachsende Raum-Beanspruchung der Ionen und der hemmenden Wirkung der Hydratation, welche in der umgekehrten Folge: SeCN—SCN—OCN zunimmt. Brom- wie Rhodan-Ion erhalten durch ihre Mittelstellung, wobei die Summe der beiden Einflüsse am geringsten ist, die größte Beweglichkeit.

[1]) Über die hier benutzten Molvolumen-Daten vgl. die voranstehende Abhandlung.

Chlor- und Oxycyan-Ion weisen trotz der Ähnlichkeit der Molvolumina ihrer Kaliumsalze (37,5 und 39,4) einen bedeutenden Unterschied im Leitvermögen auf. Während für das Chlor-Ion die Vorstellung seiner Kugelgestalt möglich ist, kann sie nicht für das Cyanat-Ion gelten. In den tetragonalen Kristallen des Kaliumcyanats liegen nach HENDRICKS und PAULING[1]) die drei Atome C, N und O auf einer Geraden. Die andersartige Struktur der Ionen Oxycyan, Rhodan und Selenocyan, zusammen mit einer vermutlich größeren Anziehung von Wasser-Molekülen kann ihre gegenüber den Halogen-Ionen geringere Beweglichkeit bedingen.

In der Reihe Cyanat–Dicyanimid–Tricyanmethyl sinkt das Leitvermögen der Ionen mit der Zunahme des Molvolumens der Salze. Der Rückgang der Beweglichkeit und das Anwachsen des Molvolumens erfolgt in jeweils etwa gleichen Schritten:

	OCN'	$N(CN)_2'$	$C(CN)_3'$
$\Lambda\infty$ 25° . . .	63,2 < 9,4 >	53,8 < 7,9 >	45,9
Molvolumina der Kaliumsalze . .	39,4 < 23,3 >	62,7 < 24,2 >	86,9

Die Zersetzlichkeit der wäßrigen Lösungen des Selencyanwasserstoffes, ihre Eigenschaft, alsbald Selen abzuscheiden, macht eine direkte Messung der Leitfähigkeit unmöglich. Indessen gelingt sie, wenn zu Kaliumselenocyanid-Lösungen bekannter Konzentration die äquivalente Menge Salzsäure gegeben, die Leitfähigkeit sofort gemessen und von ihr sodann das bekannte Leitvermögen von Kaliumchlorid abgezogen wird. Die folgende Tabelle stellt die so erhaltenen Werte denen von Rhodanwasserstoffsäure, auf gleichem Wege gewonnen, gegenüber[2]).

Verdünnung	64	128	256	512	1024	2048	$\Lambda\infty H+\Lambda\infty$[3]) Anion
HSeCN	—	365	374	380	386	386	415 $t = 25^0$
HSCN	388	392	396	403	405	405	413 $t = 25^0$

Selenwasserstoff hat sonach etwa gleich stark saure Eigenschaften wie der Rhodanwasserstoff[4]), und diese beiden Cyanderivate des Schwefels und Selens, wie die Dicyanverbindung des Stickstoffs

[1]) HENDRICKS u. PAULING, Journ. Amer. chem. Soc. 47 (1925), 2904.

[2]) Vgl. die Messungen von W. OSTWALD, Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL II, 1093.

[3]) Für $\Lambda\infty$ 25° H wurde 349 genommen; WALDEN, l. c., I, 339.

[4]) Die Messungen deuten den geringeren Dissoziationsgrad der Selenocyanwasserstoffsäure gegenüber der Rhodanwasserstoffsäure an. Die Reihenfolge der

$HN(CN)_2$ und die Tricyanverbindung des Kohlenstoffs $HC(CN)_3$, reichen in ihrer Säurestärke an die Halogenwasserstoffsäuren heran[1]).

Bei den mannigfachen Übereinstimmungen zwischen Alkalicyanat und -azid schien eine Gegenüberstellung der Beweglichkeit des Cyanat- und Azid-Ions wünschenswert. LANGMUIR[2]) wies auf die „Isosterie" von Cyanat und Azid hin. HENDRICKS und PAULING[3]) zeigten, daß in den tetragonalen Kristallen von Kaliumcyanat und Kaliumazid die drei Atome der Anionen jeweils auf Geraden liegen[4]), daß ferner die Abstände N–N im Azid sowie die O–C, C–N im Cyanat gleich sind. LIVINGSTON und CRANSTONE[5]) vermerken die Übereinstimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften, wie der Dichten der Kalium- und Natrium-Salze, der Dichten und optischen Indices ihrer Lösungen.

Tabelle 2 stellt die bisher bekannten Messungen von G. BREDIG[6]) (I) und von CH. A. WEST[7]) (II), sowie die eigenen zusammen (III). Die älteren Angaben wurden von rez. Siem. in rez. Ohm umgerechnet.

Tabelle 2[8])

	Verdünnung	64	128	256	512	1024	$\Lambda \infty$ Salz	$\Lambda \infty$ N_3
I	$NH_4 \cdot N_3$ Λ 25°	129,8	132,7	134,6	135,8	137,0	140,1	66,1
	Na $\cdot N_3$ Λ 25°	106,1	109,3	111,5	112,6	113,1	116,9	66,1
II	Na $\cdot N_3$ Λ 25°	109,5	111,6	112,2	114,0	114,7	118,8	68,1
III	Na $\cdot N_3$ Λ 25°	107,5	110,1	112,8	113,9	114,9	118,1	67,4
	Λ 25°	107,5	109,8	112,6	114,5	—		

Mittel: 66,9

Säure-Stärken ist demnach im Vergleich zu den Aciditäten der Hydride H_2S($K = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$, 18°) und H_2Se($K = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$, 25°), vertauscht. Vgl. auch die analoge Beobachtung an Thio- und Seleno-Glykolsäure von BEHAGHEL u. BOLLMANN, Ber. **62** (1928), 2693.

[1]) Vgl. auch W. MADELUNG u. E. KERN, Lieb. Ann. **427** (1923), 1.

[2]) LANGMUIR, Journ. Amer. chem. Soc. **41** (1919), 868, 1543.

[3]) HENDRICKS u. PAULING, Journ. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 2904.

[4]) LINDEMANN u. THIELE, Ber. **61** (1928), 1529, ziehen allerdings aus Parachor-Messungen den anderen Schluß, daß der Azidrest in organischen Verbindungen ringförmige Struktur besitzt.

[5]) LIVINGSTON u. CRANSTONE, Journ. chem. Soc. London **1926**, I, 501.

[6]) G. BREDIG, Z. phys. Chem. **13** (1894), 217.

[7]) CH. A. WEST, Journ. chem. Soc. London **77** (1900), 705.

[8]) Die unter III angegebenen Leitfähigkeitsmessungen sind nicht um die Leitfähigkeit des Wassers korrigiert. Die Wasserstoffionen-Konzentration der n/32-Lösung, mit Indikatoren festgestellt, war vor wie nach der Messung, die in einem Gefäß mit blanken Platin-Elektroden ausgeführt wurde, gleich; sie entsprach p_H etwa 8. Die Dissoziationskonstante der Stickstoffwasserstoffsäure

Mit den weiter unten notierten Additionszahlen nach Ostwald-Walden-Bredig wurden die (unter $\Lambda\infty$ Salz eingetragenen) Mittelwerte des Leitvermögens der Salze bei unendlicher Verdünnung und aus ihnen durch Abzug der Beweglichkeit des Kations die Beweglichkeit des Azid-Ions erhalten ($\Lambda\, 25^0\, \infty\ NH_4$:74,0).

Die Beweglichkeiten der isosteren Ionen, Azid und Cyanat, sind demnach verschieden:

	OCN'	N_3'
$\Lambda\, 25^0\, \infty$	63,2	66,9

Unterschieden sind auch die früher[1]) gemessenen Zersetzungs-Spannungen der n/10-Lösung der Kaliumsalze. Sie betrugen beim Kaliumcyanat 2,0 Volt, beim Azid 1,8 Volt. Im Sinne der Hydratation kann vermutet werden, daß das Anion, welches seine Ladung fester gebunden hält, das Cyanat-Ion, auch mehr Wasser-Moleküle um sich zu scharen vermag und dadurch weniger beweglich wird als das Azid-Ion.

Tabelle 3 enthält die gesamten, an den Kalium- bzw. Natrium-Salzen der cyan-haltigen Pseudohalogene ausgeführten Messungen des Leitvermögens. In den folgenden Bemerkungen zu Tabelle 3 werden die gefundenen Ionen-Beweglichkeiten mit den in der Literatur verzeichneten verglichen.

Bemerkungen zu Tabelle 3. Von jedem Salz wurden zwei Ausgangslösungen durch Einwägen hergestellt. Die an ihren Verdünnungsreihen gemessenen, korrigierten Äquivalentleitfähigkeiten sind paarweise zusammengestellt. Sie sind um den jeweiligen Betrag der Wasser-Leitfähigkeit verringert, falls im folgenden nichts anderes vermerkt ist. Zur Ermittlung der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde der Regel von Ostwald-Walden-Bredig[2]) gefolgt und für 25^0 die folgenden Ergänzungszahlen im Leitfähigkeits-

---

$(2 \cdot 10^{-5}, 25^0)$ läßt diese geringe Alkalität erwarten. Eine Korrektur wurde ihretwegen nicht unternommen. Entgegen der Meinung von Cranstone u. Livingston (l. c.) ist eine Messung des Leitvermögens von Alkaliaziden wohl möglich, wenn Elektroden aus blankem Platin benutzt werden. Bei den Versuchen, mit Hilfe der Wasserstoffgas-Elektrode die Wasserstoff-Ionen-Konzentration festzustellen, wurde stets eine erhebliche Alkalität beobachtet, für die n/32-Lösung des Natriumazides z. B. $p_H = 10{,}3$. Sie ist auf die Verschiebung des Hydrolysengleichgewichts $N_3' + aq \rightleftarrows OH' + HN_3$ durch die katalytische Zersetzung der undissoziierten Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführen. Diese verläuft aber an blankem Platin nur langsam; vgl. dazu Hantzsch, Ber. **32** (1899), 3073; Oliveri-Mandala, Gazz. chim. Ital. **46**, II (1916), 137.

[1]) Birckenbach u. Kellermann, Ber. **58** (1925), 786.

[2]) P. Walden, l. c., III, 30, 32.

Tabelle 3

Verdünnung	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda\infty$ Salz	$\Lambda\infty$ Anion
Substanz				Λ				
				$t = 18^0$				
KOCN	—	—	111,2	113,1	115,1	116,3	118,0	53,4
	—	—	111,8	113,9	115,1	116,0		
KSCN	—	112,4	114,0	116,5	118,2	119,1	121,2	56,6
	—	113,7	114,4	116,5	118,4	119,4		
KSeCN	—	109,1	112,6	114,3	115,6	118,9	119,5	54,9
	—	109,7	112,4	114,4	116,4	119,2		
$KN(CN)_2$	—	—	104,0	105,8	106,4	107,6	110,1	45,4
	—	—	103,8	106,7	107,2	107,6		
$NaC(CN)_3$	—	—	75,7	76,7	77,0	77,9	80,8	37,3
	—	—	75,2	76,7	77,3	78,0		
				$t = 25^0$				
KOCN	—	126,3	128,9	131,3	132,8	134,4	137,7	63,2
	—	127,5	130,5	133,7	134,3	135,5		
KSCN	126,2	129,2	131,4	133,9	135,7	137,9	140,3	65,8
	—	130,0	132,2	134,1	136,8	138,8		
KSeCN	123,8	126,8	129,8	132,2	133,7	136,2	138,2	63,7
	—	124,4	129,4	131,2	133,9	137,3		
$KN(CN)_2$	113,8	116,3	119,6	121,7	123,2	125,5	128,0	53,5
	113,7	117,2	120,4	121,8	123,9	125,9		
$NaN(CN)_2$	—	94,4	97,8	98,9	100,3	—	104,8	54,1
	—	94,7	96,7	98,2	100,1	101,2		
$KC(CN)_3$	105,6	109,3	112,4	115,1	116,3	117,0	120,2	45,7
	105,0	109,2	111,5	114,6	115,6	116,7		
$NaC(CN)_3$	82,3	86,5	89,0	89,7	92,6	93,1	96,6	45,9
	82,3	85,6	88,3	91,1	92,2	92,3		

maß benutzt. Für $t = 18^0$ sind sie von P. WALDEN für die Verdünnungen 50, 100—2000 berechnet worden. Aus diesen ließen sich graphisch die Werte für die gebräuchlichen Verdünnungen (V 64 bis 1024) erhalten.

Verdünnung	64	128	256	512	1024
$t = 25^0$	11,5	8,1	5,7	4,1	2,9
$t = 18^0$	8,3	6,3	4,5	3,1	2,2

Der unter $\Lambda\infty$ eingetragene Wert für die Äquivalentleitfähigkeit der Salze bei unendlicher Verdünnung ist das Mittel sämtlicher Einzelwerte. Die Endleitfähigkeit des Anions wird erhalten durch Abzug der Endleitfähigkeit des Kations vom Wert $\Lambda\infty$ des Salzes. Für die Ionen Kalium und Natrium galten die Werte[1]): $t = 18^0$: K = 64,6, Na = 43,5; $t = 25^0$: K = 74,5, Na = 50,7.

[1]) P. WALDEN, l. c., I, 329, 338.

Cyanat-Ion. Die Dissoziationskonstante der Cyansäure[1]) K = etwa $2 \cdot 10^{-4}$ bei 25° läßt für die n/64-Lösung des Kaliumcyanats p_H etwa 8 erwarten. Tatsächlich wurde aber, übereinstimmend mit der Wasserstoff-Gaselektrode, wie mit Indikatoren p_H 10 an den n/64-Lösungen verschiedener Präparate gemessen. Andauerndes oder kurzes Aufschmelzen des Salzes zwecks Entfernung von Verunreinigungen (Ammoniumcarbonat, Kaliumcyanid), Entwicklung von Cyansäuregas in der Schmelze durch Zusatz von Cyanursäure in der Absicht, etwa anwesende Spuren von Alkalicarbonat oder Cyanid in Cyanat umzusetzen, brachten die Alkalität seiner Lösungen nicht zum Verschwinden. Für sie muß der Verlauf der Hydrolyse verantwortlich sein, bei welchem das Gleichgewicht $OCN' + H_2O \rightleftarrows HOCN + OH'$ durch die Verseifung der Cyansäure zu Ammoniumcarbonat gestört und nach der alkalischen Seite verschoben wird. Diese alkalische Reaktion verlangt eine subtraktive Korrektur, deren Größe für die spez. Leitfähigkeit der n/64-Lösung aus der Beziehung

$$\Lambda = x \cdot V \cdot 10^3 \text{ zu } 1{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ bei } 25^0, 1{,}0 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}$$

für 18° hervorgeht, wenn in Annäherung der Unterschied der Beweglichkeiten von Cyanat- und Hydroxyl-Ion[2]) in Rechnung gesetzt wird. Da die Prüfung der H-Ionenkonzentration ergab, daß sich p_H beim Verdünnen auf das zehnfache um etwa 1 ändert, da ferner der normale Gang der gemessenen Leitfähigkeiten keine mit der Verdünnung fortschreitende Zunahme der Alkalität andeutet, kam die für die n/64-Lösung sich ergebende Korrektur des Äquivalentleitvermögens 0,9 für 25°, 0,7 für 18° bei den Λ-Werten sämtlicher Verdünnungen gleichmäßig zum Abzug. Eine Korrektur wegen der Leitfähigkeit des Wassers ($x = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$) unterblieb[3]). Aus den Angaben von R. Naumann[4]) folgt für $\Lambda\infty$ KOCN bei 18°: 121,2, woraus $\Lambda\infty$ OCN' = 56,6 erhalten wird; doch wird dem hier notierten, aus Messungen verschiedener Präparate ermittelten Wert für das Cyanat-Ion 53,4 der Vorzug gegeben.

Rhodan-Ion. Für die Beweglichkeit des Rhodan-Ions bei 18° liegen bereits folgende Angaben vor[5]). Kohlrausch: 56,6, Noyes und

---

[1]) K. Täufel, C. Wagner u. H. Dünwald, Z. Elektrochem. **34** (1928), 117.

[2]) Nach P. Walden, l. c., III, 342, 331, gilt für $\Lambda \infty$ OH (25°) = 194, für $\Lambda \infty$ OH (18°) = 166. Für das Cyanat-Ion wurde annähernd $\Lambda \infty$ (25°) = 60, $\Lambda \infty$ (18°) = 50 gesetzt. Da $p_H = 10$, p_{OH} also 4 ist, folgt die Verdünnung der Hydroxyl-Ionen: 10^4 L/g-Ion.

[3]) Vgl. H. Remy, Z. Elektrochem. **31** (1925), 88.

[4]) R. Naumann, Z. Elektrochem. **18** (1910), 773.

[5]) P. Walden, l. c., I, 331.

Falk: 56,7, Walden: 56,4. Gefunden: 56,6. Mit dem von Kohlrausch[1]) angegebenen Temperaturkoeffizienten $\beta \cdot 100 = 2{,}21$ ist aus $\Lambda\infty 18^0\,CNS' = 56{,}6$ für die Beweglichkeit bei 25^0 zu berechnen: $\Lambda\infty 25^0\,CNS' = 65{,}4$. Die Messungen von Jones[2]) liefern, nach der O.-W.-B.-Regel ausgewertet, die offenbar zu hohe Leitfähigkeit $\Lambda\infty CNS'\ 25^0$:68,5. Gefunden: 65,8.

Selenocyan-Ion. Über das Leitvermögen von Selenocyan-Salzen waren bisher noch keine Messungen bekannt.

Dicyanimid-Ion. Die hier publizierten Werte für die Endleitfähigkeit des Dicyanimid-Ions: $\Lambda\infty 25^0 = 53{,}5$ und 54,1 sind wesentlich höher als der von W. Madelung und E. Kern[3]) für dieselbe Temperatur angegebene $\Lambda\infty\ 25^0 = 47{,}3$. Um mit Sicherheit vorzugehen, wurden in diesem Falle zwei Salze, von Kalium und Natrium gemessen. Die Übereinstimmung der an ihnen gefundenen Beweglichkeiten, sowie die Größe des Temperaturkoeffizienten, welcher sich den anderen der Reihe angleicht, gibt dem Mittelwert $\Lambda\infty 25^0$ $N(CN)_2' = 53{,}8$ den Vorzug.

Tricyanmethyl-Ion. Aus den Messungen von Hantzsch und Osswald[4]) am Natriumsalz wird, nach Umrechnung von $Siem^{-1}$ in Ohm^{-1} und unter Verwendung der hier benutzten Additionszahlen, erhalten: $\Lambda\infty 46{,}2$, in Übereinstimmung mit den vorstehenden Werten 45,7 und 45,9; Mittelwert 45,9. Der Temperaturkoeffizient, abgeleitet aus den Messungen bei 0^0 und 25^0, ist $\beta \cdot 100 = 3{,}37$, während er zu 3,29 hier gefunden wurde.

Beschreibung der Versuche

Die zu den Versuchen benutzten Leitfähigkeitsgefäße besaßen Elektroden aus blankem Platin. Der Abstand der horizontalen Metallscheiben war derart, daß die Kapazitäten zwischen 0,4 und 0,5 lagen. Diese wurden wiederholt mit n/100-Kaliumchlorid-Lösung nachgeprüft ($x_{25^0} = 0{,}001412$). Die Temperatur des Thermostaten regelte sich selbsttätig; sie blieb konstant innerhalb $\pm 0{,}1^0$. Als Rheostat diente ein Widerstandskasten von Hartmann und Braun mit maximal 11000 Ohm, als Brücke eine fehlerfreie Kohlrauschwalze. Die Verdünnung der Lösungen, ausgehend von V = 32 oder V = 64, geschah

---

[1]) Tabellen Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, II, 1897.

[2]) P. Walden, l. c., II, 33.

[3]) W. Madelung u. E. Kern, Für $\Lambda\infty (25^0)$ H wurde 349 genommen; Walden, l. c., I, 339.

[4]) Hantzsch u. Osswald, Ber. 32 (1899), 641.

in der üblichen Weise mit geeichten Pipetten. Für die Herstellung der Lösungen wurde frisch destilliertes Wasser verwendet. Selten war seine spezifische Leitfähigkeit größer als $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}; sie überschritt nie den Wert $2 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}.

Die verwendeten Salze wurden für die Zwecke der Messung durch Umkristallisieren oder im Falle des Kaliumcyanats durch Schmelzen gereinigt. Tricyanmethyl–Kalium und –Natrium wurden aus dem Silbersalz mittels Alkalibromid dargestellt. Die Gewinnung der Dicyanimid-Alkalisalze geschah nach folgender Vorschrift[1]):

Silbercyanamid (Ag_2N_2C) wird in Äther suspendiert und Bromcyan (auf 1 Mol Salz etwas mehr als 1 Mol Bromcyan) zugegeben. Der Umsatz zu Silberdicyanimid und Silberbromid erfolgt, wenn der Äther am Rückfluß dauernd gekocht wird, innerhalb 3 Tagen. Da Silberdicyanimid in Ammoniak leicht löslich ist, wird es durch Zugabe von konz. Ammoniak von Silberbromid sowie von nicht umgesetztem Silbercyanamid getrennt. Nach der erstmaligen Ausfällung des Silberdicyanimids aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Neutralisieren mit Salpetersäure wird das Silbersalz nochmals mit konz. Ammoniak aufgenommen und damit vom letzten Silberbromid getrennt. Ausbeute etwa 90%. Zum Umsatz in die Alkalisalze wird die wäßrige Suspension mit der entsprechenden Menge Alkalibromid erwärmt und das Alkalidicyanimid aus dem Filtrat kristallisiert.

Analysen der Salze

Kaliumcyanat.

KOCN Ber. K 48,1 Gef. K 48,5, 48,2.

Kaliumrhodanid. Das Rhodan-Ion wurde potentiometrisch bestimmt mit n/10-$AgNO_3$-Lösung: 100%ig.

Kaliumselenocyanid. Da Silberselenocyanid noch schwerer löslich ist als Silberrhodanid, ist die potentiometrische Titration des Selenocyan-Ions mit Silbernitratlösung auch hier möglich.

KSeCN Ber. SeCN 72,7 Gef. SeCN 72,6

Kaliumdicyanimid.

$KN(CN)_2$ Ber. N 39,98 Gef. N 40,05.

0,1094 g Sbst. lieferten, mit neutraler Silbernitrat-Lösung gefällt, 0,1802 g $AgN(CN)_2$, entsprechend $KN(CN)_2$: 0,1089 g.

Natriumdicyanamid.

$NaN(CN)_2$ Ber. Na 25,83 Gef. Na 25,53.

---

[1]) Sie umgeht die Trennung von Alkalibromid und -dicyanimid mittels fraktionierter Kristallisation nach W. Madelung u. K. Kern, l. c., S. 14.

Tricyanamethylkalium.

$KC(CN)_3$ Ber. K 30,29 Gef. K 30,14, 30,20.

Tricyanmethylnatrium. Die Lösung des Salzes wurde mit $AgNO_3$-Lösung versetzt, der Niederschlag von Tricyanmethylsilber mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.2500 g Sbst.: Gef. 0,4554 g $AgC(CN)_3$.
$NaC(CN)_3$: Ber. 0,2478 g.

Natriumazid. Der Stickstoffgehalt wurde nach der Methode von F. Raschig[1]) durch Zersetzen mittels Jodlösung unter Zugabe von Thiosulfat bestimmt. Es war eine Vorrichtung in Benutzung, welche den Stickstoff im Azotometer zu sammeln erlaubte.

NaN_3 Ber. Na 35,37 Gef. Na 35,44
„ N 64,60 „ N 64,76.

Herrn Dr. W. Stein danken wir bestens für die Ausführungen der Messungen bei 18°.

[1]) F. Raschig, Ber. 48 (1915), 2088.

Clausthal, *Chemisches Institut der Bergakademie.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1930.)

Die Differenz der Wärmeinhalte eines Kristalls und seiner Schmelze im Vergleich zu den Temperaturen des Erweichens des Glases und des Schmelzens des Kristalls

Von G. Tammann

Mit 7 Figuren im Text

Bei Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur T_g sind die Wärmeinhalte eines Stoffes im kristallisierten und isotropen Zustande einander fast gleich, von T_g an beginnt der Wärmeinhalt der Flüssigkeit schneller an zu wachsen als der des Kristalls. Beim Schmelzpunkt sind daher die beiden Wärmeinhalte um einen Betrag ΔW voneinander verschieden, dieser ist aber nicht gleich der Schmelzwärme, da auch bei $T = 0$ der Energieinhalt des Glases im allgemeinen größer ist als der des Kristalls.

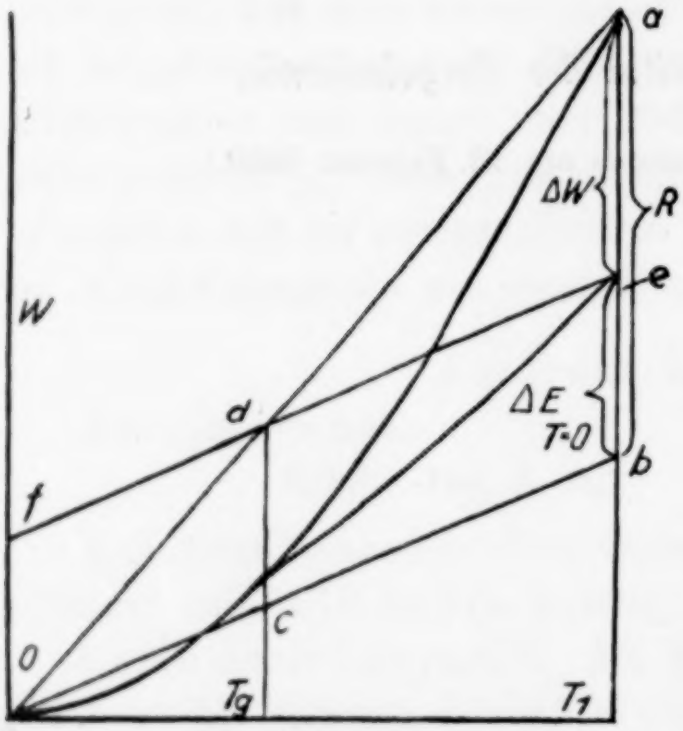


Fig. 1.

Zeichnet man die Kurven des Wärmeinhalts eines Stoffes im isotropen und anisotropen Zustande in Abhängigkeit von der Temperatur von $T = 0$ bis T_1, dem Schmelzpunkt, trägt dann vom Punkte a auf der Ordinate für T_1 die Schmelzwärme R ab, also das Stück ab (Fig. 1), zieht von a und b zwei Gerade zum absoluten Nullpunkt und legt durch den Punkt e eine Parallele zur Geraden $b\,c\,0$, so schneidet diese die Gerade $a\,0$ im Punkte d. Bei der Temperatur dieses Punktes T_g wird die hochviskose Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung spröde. Mit steigender Temperatur beginnt von dieser Temperatur an die spezifische Wärme schneller zuzunehmen, dasselbe gilt für das Volumen, und auch auf den Isobaren anderer physikalischer Eigenschaften tritt bei dieser Temperatur eine knickartige Änderung auf.

Wenn der Schnittpunkt d wirklich bei der Temperatur T_g liegt, so gelten folgende Gleichungen:

$$\frac{\Delta W}{R} = \frac{de}{ob} \quad \text{und da} \quad \frac{de}{ob} = \frac{T_1 - T_g}{T_1},$$

so gelten auch

$$\frac{\Delta W}{R} = \frac{T_1 - T_g}{T_1} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta E}{R} = \frac{T_g}{T_1} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta E}{\Delta W} = \frac{T_g}{T_1 - T_g}.$$

Diese Beziehungen sollen im folgenden an der Erfahrung geprüft werden.

Aus den spezifischen Wärmen der in folgender Tab. 1 angegebenen Stoffe wurden die Wärmeinhalte W derselben im Kristallzustande und im isotropen berechnet, in den Figg. 2—6 sind sie in Abhängigkeit von T dargestellt. Aus diesen Diagrammen sind die Werte ΔW bei T_1 zu entnehmen. Die bekannten Schmelzwärmen R minus ΔW ergeben die Werte $\Delta E_{T=0}$, und da T_1 bekannt ist, so ergibt sich auch T_g ber. Verglichen sind diese berechneten Temperaturen T_g mit denen des Beginns der beschleunigten Zunahme der spezifischen Wärme des Stoffes im Glaszustande, die, wie früher[1]) für andere Stoffe gezeigt wurde, mit der Temperatur T_g zusammenfallen, bei der das Glas seine Sprödigkeit verliert, oder bei der beim Abkühlen die hochviskose Masse spröde wird.

Tabelle 1

Stoff	T_1	R cal/g	ΔW cal/g	$\Delta E_{T=0}$ cal/g	T_g gef.	T_g ber.	Δ
Äthylalkohol[2]) . .	159	25,8	11,9	13,9	84	85	1
n-Propylalkohol[3]) .	147	22,7	11,2	11,5	80	75	5
Betol[4])	366	18,0	11,3	6,7	128	136	8
Benzophenon[5]) . .	320	23,4	12,2	11,2	158	153	5
Glycerin[6])	292	47,5	24,9	22,6	170	139	31

Die Temperatur T_g kann auf Grund des Sprödigkeitsverlustes auf 2—5° bestimmt werden, aus der Änderung der Wärmeausdehnung ebenfalls bis auf 5°. In diesem Temperaturintervall ändert sich die

[1]) G. Tammann u. A. Kohlhaas, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 49.
[2]) G. S. Parks, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 338.
[3]) G. S. Parks u. H. M. Huffmann, Journ. Phys. Chem. **31** (1927), 1842.
[4]) F. Koref, Berl. Sitzungsber. **1910**, 260.
[5]) F. Koref, Berl. Sitzungsber. **1910**, 260.
[6]) G. E. Gibson u. W. E. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** (1923), 93.

Wärmeausdehnung so wie die spezifische Wärme des Glases beim Übergang in den hochviskosen Zustand, allerdings nicht diskontinuierlich

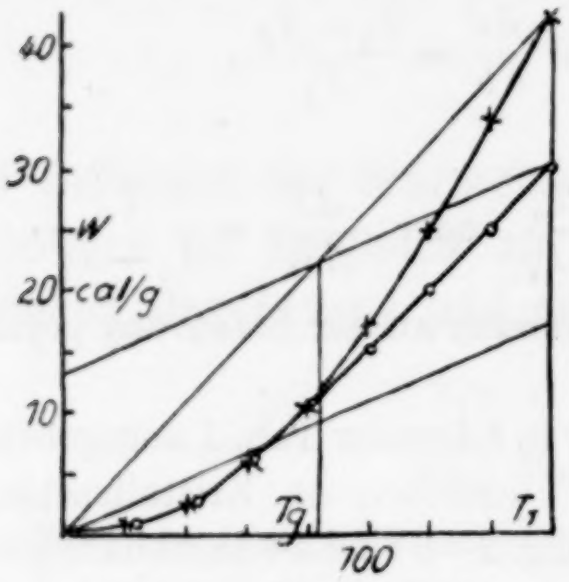


Fig. 2. Äthylalkohol

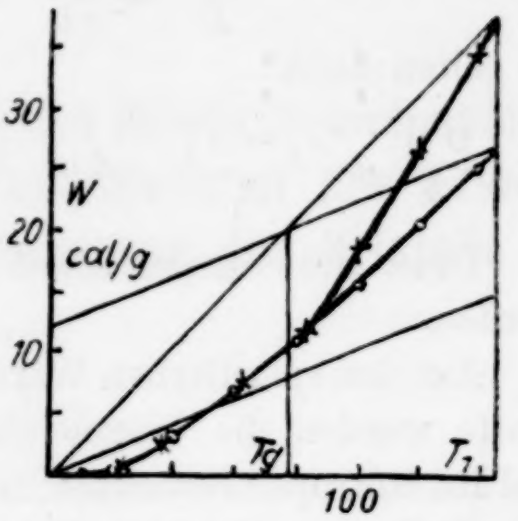


Fig. 3. n-Propylalkohol

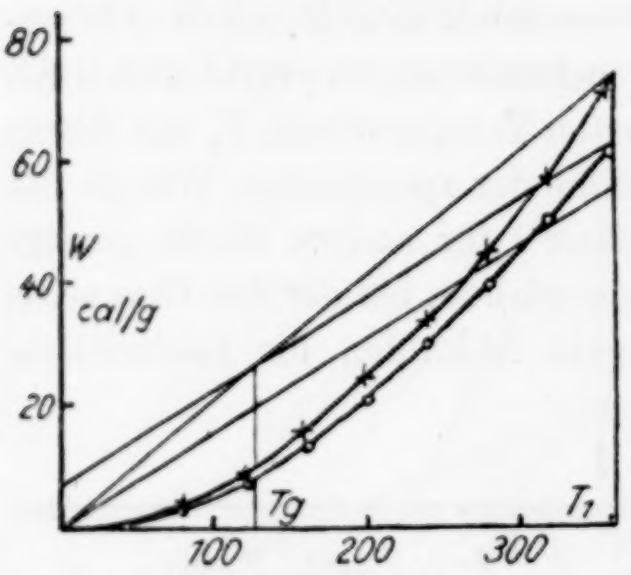


Fig. 4. Betol

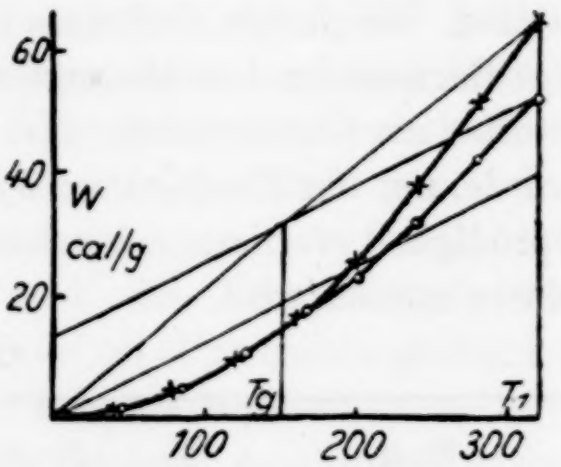


Fig. 5. Benzophenon

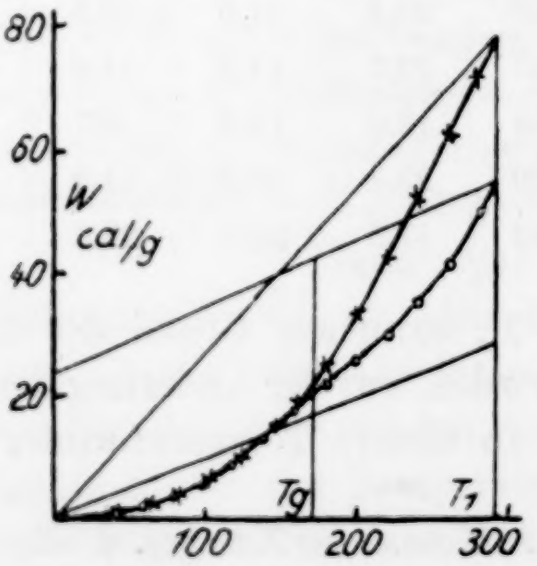


Fig. 6. Glyzerin

aber sehr erheblich in einem Temperaturintervall von 5—10°, und diese Temperaturintervalle fallen innerhalb der Fehlergrenzen für die Wärmeausdehnung und die spezifische Wärme zusammen und auch

für die ersten Ableitungen nach der Temperatur der Brechungskoeffizienten und der Dielektrizitätskonstanten.

Innerhalb dieser Fehlergrenzen liegen auch die Abweichungen Δ der berechneten und gefundenen Temperaturen T_g. Nur beim Glyzerin ist diese Differenz größer.

Kennt man die Temperaturen T_1 und T_g und die Schmelzwärme R, so kann man auch den Wert $\Delta E_{T=0}$, der viel schwerer zu ermitteln ist, mindestens schätzungsweise angeben.

Führt man die beschriebene Konstruktion im Entropie-Temperatur-Diagramm aus, so ergeben sich viel schlechtere Übereinstimmungen der gefundenen Temperaturen T_g und der berechneten, wie aus der folgenden Tabelle 2 zu ersehen ist:

Tabelle 2

Stoff	T_g gef.	T_g ber.	Δ
Äthylalkohol	84	79	5
n-Propylalkohol . . .	80	72	8
Betol	128	63	(65)
Benzophenon	158	105	(53)
Glycerin	170	— 274	—

Die Differenzen der spezifischen Volumen bei T_1, T_g und $T=0$

Innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen gilt die Beziehung[1])

$$\Delta v_{T_1} = \left(\frac{d v_2}{d T} - \frac{d v_1}{d T}\right) \cdot T_1 .$$

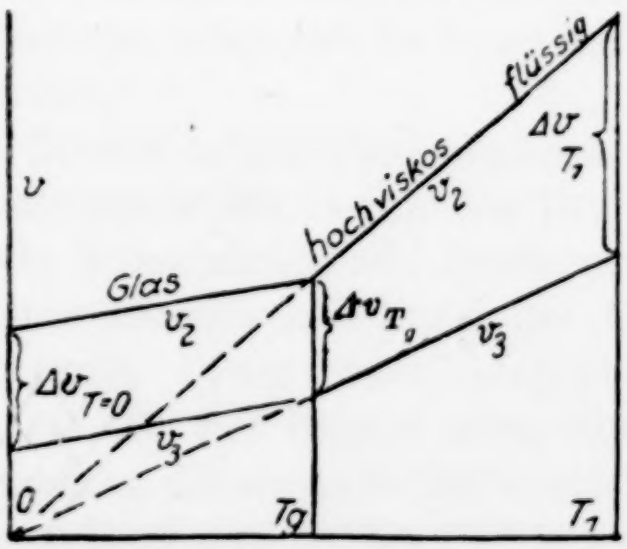


Fig. 7

In der Nähe des Schmelzpunktes T_1 verlaufen die Volumenisobaren der Schmelze und des Kristalls so, als ob sie sich bei $T = 0$

[1]) G. Tammann, Ann. d. Phys. 1 (1900), 275.

schneiden würden (Fig. 7). Ferner ist sehr wahrscheinlich, daß zwischen $T = 0$ und T_g die beiden Volumenisobaren des Glases und des Kristalls einander parallel verlaufen

Dann folgt, wie aus Fig. 7 ersichtlich, daß

$$\Delta v_{T=0} = \Delta v_{T_g}$$

und ferner

$$\frac{\Delta v_{T_g}}{\Delta v_{T_1}} = \frac{T_g}{T_1}.$$

Wenn T_1, T_g und Δv_{T_1} bekannt sind, können Δv_{T_g} und $\Delta v_{T=0}$ berechnet werden.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1930.

Über die Destillation von Metallen im Hochvakuum und den Nachweis von kleinen Mengen fremder Metalle

Von G. Tammann und K. L. Dreyer

Mit 3 Figuren im Text

I. Qualitative Erkennung und Trennung der Bestandteile eines Gemenges durch Sublimation

Unterwirft man ein Gemenge der Sublimation in einem Rohr, in dessen Wänden ein Temperaturgefälle erzeugt wird, so kondensieren sich die einzelnen Bestandteile an den Wänden des Sublimationsrohrs in Ringen, welche um so weiter voneinander entfernt sind, je kleiner der Druck im Rohr ist. Es folgt das auch aus dem Verlauf der Sublimationskurve.

Bringt man in ein schwer schmelzbares Glasrohr ein Gemenge mehrerer Metalle, erhitzt das Rohr in einem Ofen, dessen Drahtwicklung von unten nach oben weniger dicht wird und evakuiert das Rohr, so bildet jeder flüchtige Bestandteil einen Sublimationsring. Wenn man zuvor für die unvermischten Bestandteile die Entfernungen ihrer Ringe vom Ende des Rohres bestimmt hat, so kann man die Lagen der Ringe der einzelnen Bestandteile mit denen der Ringe, welche ihnen im unvermischten Zustande zukommen, vergleichen und aus der gleichen Lage der Ringe auf die Natur des den Ring bildenden Bestandteils schließen.

Mittels einer Einstufenstahldiffusionspumpe mit Datevorpumpe wurde im Sublimationsrohr ein bestimmter Druck erzeugt, bei dem eine mit dem Rohr kommunizierende Entladungsröhre den Beginn des Röntgenvakuums anzeigte und in ihr das Quecksilberspektrum schwach sichtbar wurde. Dieser Druck entspricht dem Dampfdruck des Quecksilbers bei 16° und beträgt etwa 0,001 mm. In schwer schmelzbaren Glasrohren, die oberhalb 750° erweichen, lassen sich also nur solche Metalle sublimieren, die bei 700° einen Dampfdruck über 0,001 mm besitzen. Das sind vornehmlich folgende Metalle: Cd; Zn; Sb; Bi; Pb.

Von diesen Metallen wurden je 0,05 g 2—3 Stunden in Röhren gleicher Weite bei konstanter Temperatur (600°) und konstantem

Vakuum (0,001 mm) gehalten und dann die Lage der durch Kondensation entstandenen Spiegel angemerkt. Die Spiegel waren durchweg nach der Seite höherer Temperatur scharf begrenzt, nach der andern Seite nahm ihre Dicke sehr allmählich ab. Die Lage der scharfen Begrenzung entsprach folgenden Temperaturen an der Wand des Erhitzungsrohrs Pb 535°; Bi 500°; Sb 475°; Zn 275°; Cd 150°.

Erhitzt man ein Gemenge von je 0,02 g Cd, Zn, Sb und Pb bei demselben Vakuum auf 600°, so treten vier getrennte Ringe auf, deren scharfe Grenzen bis auf $\pm 10^0$ mit den angegebenen Temperaturen übereinstimmen.

Die Schnitte durch die Ringe parallel der Rohrachse sind keilförmig und keilen möglicherweise in nicht mehr sichtbaren Schichten aus. Wenn in Fig. 1 die sichtbare Schicht des A-Rings bis d reicht und die des B-Rings bis k, so hat sich im B-Ring außer dem Stoff B noch A kondensiert. Die Mengen von A und B im sichtbaren Teile des B-Rings müssen sich dann verhalten wie die Flächen:

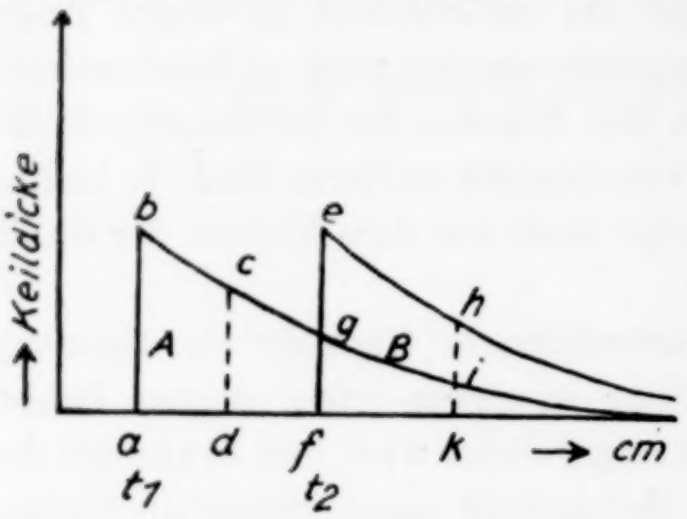


Fig. 1.

$$\frac{A}{B} = \frac{fgik}{egih}.$$

Der A-Ring, der die höchste Kondensationstemperatur hat, kann also in seinem sichtbaren Teile frei von den anderen Stoffen sein. Im B-Ringe müssen aber Beimengungen von A enthalten sein, und zwar in um so größerer Menge, je kleiner der Abstand der Ringe ist. Es ist also auch für die Trennung günstig, bei möglichst kleinem Druck zu sublimieren, um die Ringe möglichst weit voneinander zu entfernen.

Diese Beziehung würde aber nicht mehr zutreffen, wenn der Dampf eines Bestandteils sich stark unterkühlen läßt und der Ring eines andern, über den dieser Dampf streicht, die Kondensation auslöst.

2. Die Verschiebung der Ringe mit der Änderung der Rohrquerschnitte

Mit abnehmendem Querschnitt des Sublimationsrohrs verschiebt sich der Kondensationsring sowohl zu höheren Temperaturen nach dem unteren als auch zu tieferen Temperaturen nach dem oberen Ende des Rohrs.

Bei der Sublimation von je 0,05 g Zink, die 2 Stunden bei 410 ± 5^0 und 0,001 mm Druck erhitzt wurden, bildeten sich die in Fig. 2

wiedergegebenen Zinkspiegel, denen die betreffenden Kondensationstemperaturen und ihre Lage nebst dem Durchmesser der Rohre beigegeben sind. Man sieht, daß der Spiegel mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit sowohl nach unten wie auch nach oben verschoben wird, daß also die Lage seines unteren Endes von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Der Grund hierfür ist folgender:

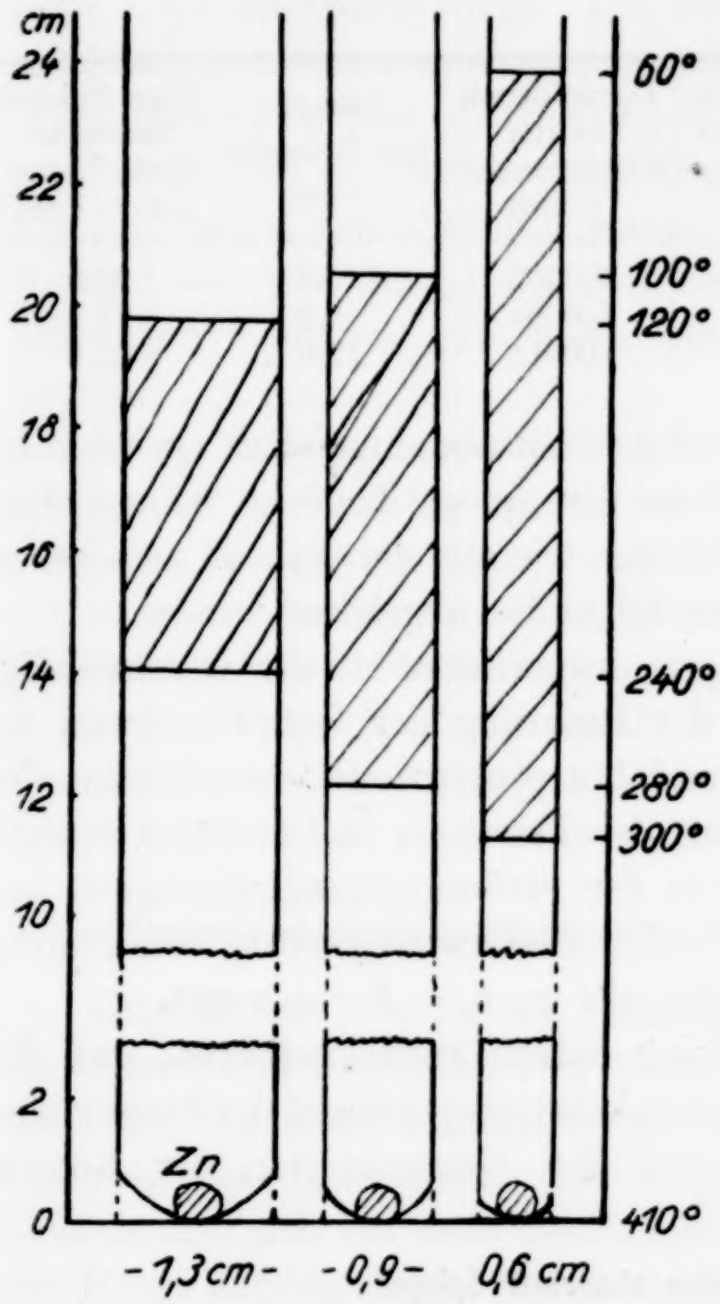


Fig. 2

Tritt die erste Kondensation bei einer Temperatur der Glaswand t_1 ein, welche bei dem an dieser Stelle herrschenden Druck p_1 einem Punkte der Sublimationskurve entspricht, so wird sie mit abnehmendem Rohrquerschnitt, also mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit und zunehmendem Druck im Dampf, zu einem höheren

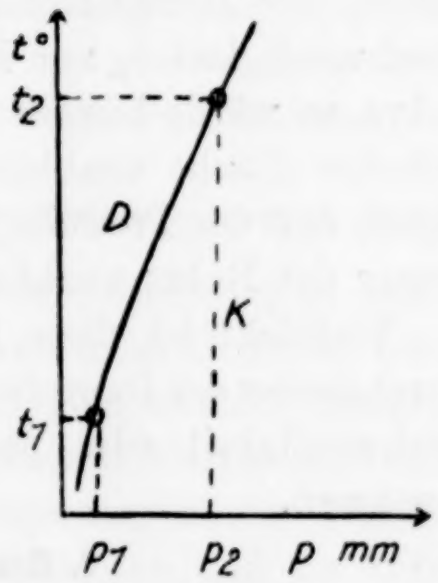


Fig. 3

Punkte der Sublimationskurve (t_2 und p_2) verschoben (Fig. 3).

Dasselbe würde auch zutreffen, wenn die Kondensation aus überhitztem Dampf erfolgen würde, denn die Überhitzung würde in Rohren verschiedener Querschnitte denselben Betrag haben.

Die Strömungsgeschwindigkeiten des Zinkdampfes sind bei gleichen Temperaturen und gleicher Oberfläche der Zinkstückchen direkt proportional den Dampfdrucken bei den Temperaturen am unteren Ende der Kondensationsringe und umgekehrt proportional

dem Querschnitt des Rohrs. Wenn r den Radius des Rohrquerschnitts bezeichnet, so muß also die Beziehung gelten: $p \cdot r^2 = \text{const.}$

Entnimmt man für die Temperaturen der Glaswand am unteren Ende der Kondensationsringe die Dampfdrucke des Zinks der Sublimationskurve[1]), so sind die Produkte $p \cdot r^2$, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, für Rohre von verschiedenen Durchmessern nahezu dieselben.

$p \cdot r^2 = k \cdot 10^6$	Rohrquerschnitt $\pi \cdot r^2$ cm^2	Höchste Kondensationstemperatur in ^{0} C	Dampfdruck bei der Kondensation p mm	Länge des Spiegels l cm	Vom Spiegel bedeckte Rohrfläche $2\pi \cdot r \cdot l$ cm^2
85	1,35	240	0,0002	5,5	22,5
82	0,71	280	0,0004	8,2	23,2
100	0,28	300	0,0011	12,0	22,6

Die Länge der Zinkspiegel wächst mit abnehmendem Querschnitt des Rohrs, aber die Fläche, welche der Spiegel bedeckt, ist von dem Durchmesser des Rohres unabhängig, wie aus der Tabelle zu ersehen ist. Aus dieser Beziehung kann folgendes abgeleitet werden:

Wenn die Länge des Spiegels proportional ist der Geschwindigkeit v_1 des Dampfstromes in der Richtung der Rohrachse und die Geschwindigkeit v_2 zur Rohrwand hin proportional dem Radius des Rohrs, so würde hieraus und aus der Tatsache, daß die vom Spiegel bedeckte Fläche unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, folgen, daß das Produkt jener beiden Geschwindigkeiten vom Durchmesser des Rohrs unabhängig ist, also $v_1 \cdot v_2 = 1 \cdot r = \text{const.}$

Vielleicht ist diese Beziehung darauf zurückzuführen, daß die Durchmesser der Dampfwirbel umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit oder proportional den Querschnitten der Röhren abnehmen.

3. Das Auftreten abnormer Spiegel

Nicht in allen Fällen erhält man bei der Sublimation leicht flüchtiger Metalle zusammenhängende, keilförmige Spiegel mit scharfer unterer Begrenzung.

Erhitzt man Zink im unteren Ende des Sublimationsrohrs oberhalb 350^0, so sind die Spiegel in Röhren von 6—15 mm Durchmesser stets scharf nach unten hin begrenzt.

Bei Erhitzungstemperaturen unter 350^0 wird ihr unterer Rand jedoch unscharf, weil die Zinkkonzentration im Dampf stark abge-

[1]) A. C. Egerton, Phil. Mag. [6] **33** (1917), 33.

nommen hat. Bei der Erhitzungstemperatur von 340° bildeten sich in Röhren mit 3, 6 und 13 mm Druck zusammenhängende Zinkspiegel, deren unteres Ende unscharf ist. In dem Rohr mit 9 mm Durchmesser entstehen aber Zinkflecken an der Rohrwand. Bei der Sublimation bilden sich also in diesem Rohr unregelmäßig verteilte Wirbel.

Bei der Sublimation von Antimon bildeten sich zwei voneinander etwa 1 cm getrennte Ringe. Die untere Grenze des unteren Ringes entsprach der Kondensationstemperatur von 480°, die untere Grenze des oberen 325°. Der untere Ring sah grau und metallisch aus, während der obere tiefschwarz war. Beim Erhitzen des oberen Ringes auf 400° unter Luftabschluß wurde auch er metallisch und grau; er bestand also aus einer instabilen Form des Antimons. Diese Beobachtungen stimmen mit denen von A. Stock und W. Siebert[1]) überein.

Beim Erhitzen eines Silberplättchens im Quarzrohr auf 950° entstanden im Verlaufe von 2 Stunden zwei voneinander getrennte, weißliche, samtartige Ringe bei 830° und 750°. Ein Unterschied in der Struktur konnte in beiden Ringen nicht erkannt werden. Beide änderten sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Jod in gleicher Weise. E. Tiede und E. Birnbräuer[2]) fanden, daß Silberdämpfe sich an kalten Flächen als kristalline und glänzende, an heißen Flächen jedoch als matte und weißliche Spiegel kondensieren.

4. Der Nachweis von geringen Mengen leicht flüchtiger Metalle in schwerer flüchtigen

Erhitzt man ein schwer flüchtiges Metall, nachdem es gewalzt oder sonst kalt bearbeitet ist, in einem evakuierten Rohr, so werden während der Rekristallisation die Dämpfe der leichter flüchtigen Beimengungen gleichzeitig mit eingeschlossenen Gasen entweichen können und sich bei einer bestimmten Temperatur an der Wandung des Rohrs kondensieren. Dabei ist aber zu beachten, daß die Anflüge bei starker Gasentwicklung sich etwas nach tieferen Temperaturen verschieben können, so daß man zur sicheren Identifizierung der metallischen Ringe häufig noch ihre chemischen Reaktionen (Verhalten gegen H_2S und Säuren) zu Hilfe nehmen muß. Man kann auf diese Weise 0,0001 g und weniger als Anflug erkennen.

Es konnten früher[3]) durch Sublimation 0,02% Blei in einem Elektrolyteisen nachgewiesen werden, welches wahrscheinlich aus

[1]) A. Stock u. W. Siebert, Ber. **38** (1905), 3839.
[2]) E. Tiede u. E. Birnbräuer, Z. anorg. Chem. **87** (1914), 140.
[3]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 280.

$FeSO_4$ hergestellt war, zu dessen Herstellung eine Bleikammer-Schwefelsäure benutzt wurde. Oder es war zur Herstellung des Elektrolyteisens eine Anode aus bleihaltigem Roheisen verwandt worden.

Beim Erhitzen von je 20 g Drehspänen von drei verschiedenen Roheisenproben konnten in zwei Proben bis 0,01% Blei durch Sublimation nachgewiesen werden. Die Kondensation dieser zu PbO oxydierten Ringe erfolgte bei 500° (bei einer Erhitzungstemperatur von 700° und 0,001 mm Druck). Die Anflüge wurden mit H_2S schwarz und konnten in $PbSO_4$ übergeführt werden. In den Stahlproben, welche aus den bleihaltigen Roheisen hergestellt waren (Thomasstähle), konnte Blei nicht nachgewiesen werden.

Erhitzt man je 5 g manganreicher Eisenproben (0,8—4% Mn) bis auf 950°, so bilden sich bräunliche Anflüge am Sublimationsrohr bei 800—850°. Diese Temperatur entspricht der der ebenfalls bräunlichen Sublimationsringe von metallischem Mangan, das durch Gegenwart von geringen Mengen von Sauerstoff im Vakuum oxydiert wurde.

Auch in einer technischen Kupferprobe (10 g) konnten etwa 0,02% Blei nachgewiesen werden.

Aus einem Aluminium mit 99,6% Al entstanden beim Erhitzen auf 650° keine Sublimationsringe.

Dagegen bildeten sich aus einem Aluminium mit 98% Al drei Sublimationsringe. Die beiden oberen bestanden ihrer Lage und Reaktionen nach aus Zink und Blei (je 0,1%); der unterste schwache farblose lag bei 550° und war in Säuren unlöslich.

Im Basalt vom Hohen Hagen bei Dransfeld (5 g gepulvert) konnten beim Erhitzen auf 700° etwa 0,01% Zink destilliert werden. Auch aus einem roten Sandstein wurden 0,02% Zink destilliert.

Setzte man dem Pulver dieser Gesteine geglühte Holzkohle zu, so schien die Menge des Zinkspiegels etwas zuzunehmen.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1930.

Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung

Von Panta S. Tutundžić

C. Ullgren[1]) hat eine Methode angegeben, das Kupfer galvanoplastisch auf einer Platinschale zu fällen und quantitativ zu bestimmen. Es ist ihm gelungen etwa 0,1 g Kupfer in 4—5 Stunden quantitativ abzuscheiden. Nach demselben Prinzip hat auch A. Hollard[2]) eine ziemlich komplizierte Methode ausgearbeitet, um Nickel quantitativ zu bestimmen. A. Classen erwähnt diese Methode in seinem Buch: „Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1927", und äußert sich darüber folgendermaßen: „Elektroanalytische Fällung innerhalb eines galvanischen Elementes, wie sie A. Hollard sich ausgedacht hat, hat vorläufig nur ein Kuriositätsinteresse."

Auf demselben Prinzip der Eigenströme ist es mir gelungen, eine Methode zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Kupfers auszuarbeiten, die schon sehr gute Anwendung auch für quantitative Silberbestimmung gefunden hat. Die Methode ist schnell, einfach und genau und kann dadurch auch praktische Bedeutung erlangen.

Versuchsanordnung

Zur Ausführung der Kupferbestimmungen dient ein Batterienglas von der Größe 13·6,5 cm, in dem sich eine Tonzelle, 12·4,5 cm groß von der Art der Zellen, die im allgemeinen in Daniell'schen Elementen gebraucht werden, befindet. Um die Tonzelle herum ist ein Zinkblech 10·32 cm groß und etwa 1 mm stark, welches mit Zuführungsdraht versehen die Anode bildet, rundgebogen. In dem Glasgefäß befindet sich als Anolyt eine etwa 5%ige wäßrige Zinksulfatlösung, die mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert ist. Um ein Überkriechen des Zinksulfats oder der zu analysierenden Lösung aus der Tonzelle heraus zu vermeiden, wird der obere Rand der Zelle etwa 3 cm breit innen und außen gut paraffiniert. Die so vorbereitete Tonzelle wird in das Glasgefäß eingesetzt, mit destilliertem Wasser bis auf den Paraffinüberzug aufgefüllt und eine Zeitlang in

[1]) C. Ullgren, Z. analyt. Chem. **7** (1868), 442.

[2]) A. Hollard, Bull. Soc. chim. (3) **29** (1903), 116.

die Zinksulfatlösung eingetaucht, währenddessen sie sich mit derselben vollsaugt. Nachdem man in dem Wasser innerhalb der Zelle Zn Ionen nachgewiesen hat, kann man die Bestimmungen in diesem Apparate ausführen.

Die so zusammengesetzte Zelle kann für eine ganze Reihe von Bestimmungen dienen und erst in längeren Zeitabständen von etwa einigen Wochen braucht man sie zu entleeren, auszuwaschen und neu aufzufüllen. Die Zinksulfatlösung braucht man ab und zu mit Wasser zu verdünnen und einige Tropfen konz. H_2SO_4 zuzugeben. Nach einer beendeten Bestimmung pipettiert man die Lösung aus der Tonzelle heraus, wäscht ein paarmal mit destilliertem Wasser aus, gießt einige Kubikzentimeter destillierten Wassers hinein und kann sofort wieder eine andere Lösung für eine neue Bestimmung einfüllen. Wenn die Bestimmungen nicht nacheinander ausgeführt werden, sondern im Abstand von einigen Tagen, so füllt man die ausgewaschene Tonzelle mit destilliertem Wasser und läßt sie ruhig in der Zinksulfatlösung tauchen. Um das Hochspringen der leeren Tonzelle unter dem Auftrieb des Anolyten zu vermeiden, klemmt man sie mit zwei gegenüberliegenden elastischen Federn gegen die Glaswandung fest und hat somit eine sehr feste und handliche Anordnung.

Als Kathode dient ein Kupferdrahtnetz von der Art der zylindrischen WINKLER'schen Platindrahtnetzelektrode. Das Drahtnetz sowohl als die Zuleitungsdrähte sollen aus ganz reinem Kupfer bestehen. Die Kathode muß sehr sorgfältig in Salpeter- und Schwefelsäure gebeizt, mit Wasser gut gewaschen und mit Alkohol gespült werden. Im Falle, daß zwischen zwei Bestimmungen mehrere Tage vergehen, sollte die Kathode nicht direkt der Laboratoriumsluft ausgesetzt sein, sondern in einem Kästchen aufbewahrt bleiben, wodurch das öftere Beizen vermieden wird.

Zum Rotieren der Kathode kann man sich wie gewöhnlich eines kleinen Elektromotors oder einer Turbine bedienen, da man mehr als 120—150 Umdrehungen in der Minute nicht benötigt.

Ebensogut, aber noch bequemer, kann man auch mit unbewegten Kupferdrahtnetzkathoden arbeiten, wenn man den Elektrolyten mit einem geeigneten Glasrührer tüchtig rührt.

In die Strombahn ist ein Amperemeter einzuschalten um den Verlauf der Bestimmung und die Stromstärke während der ganzen Dauer kontrollieren und danach die nötige Arbeitsdauer bemessen zu können.

Ausführung der Bestimmungen

Als Material für die Analysen diente ein Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pro analysi von Merck sowie elektrolytisches Kupferblech gewalzt. Die Analysenergebnisse des Kupfersulfats zeigen wegen des ungleichen Wassergehalts, etwas größere Abweichungen von dem theoretischen Wert, während die Kupfermetallbestimmungen eine sehr gute Gleichmäßigkeit zeigen.

Zur Ausführung der Bestimmung wird in die Tonzelle etwas destilliertes Wasser, dann die zu untersuchende Lösung eingegeben und mit destilliertem Wasser bis zum Paraffinüberzug, was etwa 120—150 cm^3 ausmacht, aufgefüllt. Wenn die Lösung nicht schon vorher schwefelsauer war, säuert man sie mit 1,5 cm^3 konz. H_2SO_4 an und gibt noch 1,2—1,5 cm^3 konz. HNO_3 zu. Die vorgewogene Kathode befestigt man genau zentriert an die Welle des Elektromotors oder eine sonst geeignete Transmission und stellt den Schleifkontakt her. Nachdem alle Kontakte fertiggestellt sind, taucht man die Kathode bis nahe auf den Boden in die Tonzelle hinein. Die Kathode wird in Drehung versetzt, und der Zeitpunkt und die Stromstärke notiert.

Bei dem Arbeiten mit der unbewegten Kathode wird sie an einem isolierten Stativ befestigt und mit dem Leitungsdraht durch eine Klemmschraube verbunden. Gleich nach dem Eintauchen der Kathode in die Lösung wird der Glasrührer in Tätigkeit gesetzt.

Bei den angegebenen Ausmaßen von Zelle und Anode hat der Strom am Anfang der Bestimmung die Stärke von etwa 0,5—0,6 Amp. Mit einer größeren Anode kann man leicht auch größere Stromstärken erreichen. Obwohl aber dadurch die Dauer der Metallbestimmung verkürzt wird, sind doch zu starke Ströme, über 0,8 Amp., zu vermeiden, weil dann der Depolarisator (HNO_3) schnell verbraucht wird und gegen das Ende der Bestimmung die Wasserstoffentwicklung einsetzen kann, wodurch die letzten Anteile des abzuscheidenden Kupfers pulvrig schwarz und zur Wägung ungeeignet gemacht werden. Im Verlaufe der Bestimmung sinkt die Stromstärke allmählich von 0,5—0,6 Amp. bis auf etwa 0,3 Amp. gegen das Ende. Bei der angeführten Anfangsstromstärke wird eine Lösung mit 0,25 g Kupfer in etwa 30 Min. entfärbt und in weiteren 30—35 Min. ist die Abscheidung vollständig. Bei 0,5 g Kupfergehalt dauert die ganze Bestimmung etwa 90 Min. Um die nötige Zeitspanne für eine quantitative Bestimmung zu ermitteln, wurde der zeitliche quantitative Verlauf der Metallabscheidung bestimmt, wobei es sich ergab, daß durch be-

rechneten Coulombs die Hauptmenge des Metalls, bis auf wenige Milligramme, niedergeschlagen wird. Um aber die quantitative Abscheidung zu bekommen, ist es nötig, die berechnete Zeit um etwa 25 Min. zu verlängern, weil die letzten Anteile des Metalls sehr langsam abgeschieden werden.

Nach dem Verlaufe der erforderlichen Zeit wird die Kathode ohne Kontaktunterbrechung aus der Flüssigkeit herausgehoben und gut mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Abnehmen wird sie mit Alkohol gespült, schnell getrocknet, etwa 10 Min. erkalten gelassen und dann gewogen. Die Kathode sieht sehr sauber und blank aus und zeigt die schöne charakteristische Farbe des Elektrolytkupfers.

Es ist zweckmäßig, daß das Niveau der Zinksulfatlösung am Anfang etwas höher ist, als das Niveau der Kupfersulfatlösung in der Tonzelle. Dieser kleine Überdruck zusammen mit der Saugwirkung des Rührers verhindert, daß die Kupfersulfatlösung während der Bestimmung durch die Zellenwände durchdringt. Und tatsächlich konnte in keinem Falle ein Verlust des Kupfers durch die Wand der Tonzelle festgestellt werden, vorausgesetzt daß die Zelle vorher gut mit Zinksulfatlösung vollgesaugt war. Die Kupferabscheidung verläuft quantitativ und etwaige Analysenfehler können nur von dem ungenauen Arbeiten oder Wägungen herrühren, dürfen aber auf keinem Fall als prinzipielle Methodenfehler angesprochen werden.

An Stelle der paraffinierten Tonzellen kann man auch Tonzellen mit glasiertem Rand gebrauchen.

Während der Ausarbeitung dieser Methode und zur Prüfung derselben ist eine große Anzahl Kupferbestimmungen ausgeführt. Von den zahlreichen Bestimmungen seien hier einige angeführt.

Wie man aus den angeführten Analysen ersieht, erfolgt die Metallabscheidung quantitativ und die Fehler, die zwischen 0,05—0,1 % liegen, rühren von den unvermeidlichen Fehlern beim Wägen her.

$CuSO_4 \cdot H_2O$ pro analysi von E. Merck

Einwage $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g	Gefunden Cu g	Gefunden Cu %	Theoretisch 25,45 % Cu in $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
2,0296	0,5148	25,36	
2,0190	0,5123	25,37	
2,0335	0,5134	25,25	
2,1354	0,5411	25,34	

Elektrolytisches Kupferblech mit 99,94% Cu

Einwage Cu g	Stromstärke Amp.	Zeitdauer Min.	Gefunden Cu g	Gefunden Cu %
0,2603	0,44—0,30	75	0,2600	99,88
0,2527	0,42—0,28	75	0,2523	99,84
0,5041	0,40—0,26	100	0,5035	99,88
0,5011	0,43—0,28	100	0,5005	99,88
0,5089	0,50—0,52	90	0,5084	99,90
0,2649	0,50—0,30	65	0,2646	99,88
0,4664	0,40—0,50—0,38	67	0,4660	99,91
0,5897	1,1 —1,05	47	0,5892	99,93
0,5042	0,82—0,45	90	0,5036	99,88
0,5002	0,70—0,45	90	0,4997	99,90

Während der Bestimmung dringen die Zn-Ionen in die Tonzelle ein, verhalten sich aber in dem Kathodenraume absolut indifferent und stören in keiner Weise die quantitative Abscheidung des Kupfers. Somit stellen diese Bestimmungen zu gleicher Zeit auch sehr glatte und genaue quantitative Trennungen des Kupfers von Zink dar.

Nach den vorläufigen Versuchen läßt sich das Kupfer nach derselben Methode auch von Cadmium, Kobalt und Nickel leicht und quantitativ trennen.

Silberbestimmung

Nach derselben Methode, mit kleineren Änderungen, läßt sich auch Silber mittels einer Silberkathode sehr genau und sehr schnell quantitativ bestimmen und trennen

Beim Gebrauch von einer Zinkanode und Zinksulfatlösung ist der Potentialunterschied zwischen Zink und Silber zu groß, und darum scheidet sich das Silber, auch bei kleineren Stromstärken, in pulveriger Form und sehr ungleichmäßig ab.

Um einen gut haftenden und gleichmäßigen Silberniederschlag zu bekommen, muß man nicht nur ein anderes Anodenmetall verwenden, sondern auch die Stromstärke durch einen kleinen Widerstand auf etwa 0,25—0,30 Amp. herabdrücken. Bei größeren Stromstärken schlägt sich das Silber sehr ungleichmäßig ab und haftet schlecht an der Kathode.

Gute Resultate bekommt man, wenn man als Anode metallisches Nickel und als Anolyt eine etwa 2%ige, schwach schwefelsaure Lösung von Nickelsulfat gebraucht. Als Kathode gebraucht man einen Silberdrahtnetzzylinder. Die zu analysierende Silberlösung soll auch schwach schwefelsauer sein und etwa 1—1,2 cm^3 Salpetersäure enthalten. In diesem Falle scheidet sich das Silber gleichmäßig in gut haftender Form ab.

Für eine Bestimmung von 0,25 g Silber braucht man rund 12 Min., so daß diese Methode zu gleicher Zeit auch eine der schnellsten Methoden für die Silberbestimmung darstellt.

Auch bei der Silberbestimmung dringen in die Tonzelle Nickelionen ein, stören aber gar nicht die quantitative Silberabscheidung. Somit stellen diese Silberbestimmungen zu gleicher Zeit auch quantitative Trennungen des Silbers von Nickel dar.

Es wird weiter daran gearbeitet, Silber nach derselben Methode quantitativ auch von anderen Metallen zu trennen.

Zusammenfassung

Es ist eine galvanoelektrische Methode für quantitative Metallbestimmung und -trennung ausgearbeitet worden.

Nach dieser Methode lassen sich Kupfer und Silber innerhalb einer galvanischen Zelle sehr genau und schnell, mit sehr einfachen Hilfsmitteln quantitativ bestimmen, und Kupfer von anderen Metallen trennen.

Der große Vorzug dieser Methode besteht besonders darin, daß weder die Kathode noch die Anode aus Platin bestehen.

Belgrad, *Chemisch-technisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1930.

Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen

V. Mitteilung[1])

Über den Einfluß von Gasen auf die Reaktionen im festen Zustande

Von Wilhelm Jander und W. Stamm

Mit 6 Figuren im Text

G. Tammann[2]) und I. A. Hedvall[3]) konnten in ihren Untersuchungen über die Reaktionen im festen Zustande die Grundtatsachen festlegen. Hierauf fußend, zeigte der eine von uns[1]) durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten, daß diese Reaktionen auf Diffusionsvorgängen beruhen. Es gilt danach bei isotherm geleiteter Reaktion die Beziehung:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = k' \cdot z .$$

Die Abhängigkeit von k' mit der absoluten Temperatur ergab sich zu

$$k' = C \cdot e^{-\frac{q}{RT}} = C\, e^{\frac{a}{T}}.$$

Hierbei bedeuten: x der prozentuale Umsatz, z die Zeit, k' eine Konstante, in der der Diffusionskoeffizient und der Radius der Körner sich befindet, q die Energiemenge in cal, die ein wanderungsfähiges Teilchen aufnehmen muß, damit es Platzwechsel ausführen kann, C eine Konstante, in der die Zahl wanderungsfähiger Teilchen steckt. Die wichtige Größe q bzw. a wird teils mit „Auflockerungswärme", teils mit „Ablösearbeit" bezeichnet. Wir wollen sie mit der letzten Bezeichnung benennen.

Bevor die Gesetze über diese Reaktionen als feststehend zu betrachten waren, hatte D. Balarew[4]) die Möglichkeit von Reaktionen

---

[1]) I. Mitt. Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 1; II. Mitt. **166** (1927), 31; III. Mitt. **168** (1928), 113; IV. Mitt. **174** (1928), 11.

[2]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 141; **149** (1926), 21; **156** (1926), 20.

[3]) J. A. Hedvall, Z. anorg. u. allg. Chem. ab Bd. **122**.

[4]) D. Balarew, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 117; **136** (1924), 216; **138** (1924), 349; **143** (1925), 89; **145** (1925), 117; **153** (1926), 184; **160** (1927), 92.

im festen Zustande ganz allgemein bestritten mit der Begründung, es seien sicher Spuren von Feuchtigkeit oder polyeutektischen Schmelzen zugegen gewesen. Um zu beweisen, welch großen Einfluß Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, machte er einige Versuche im strömenden Wasserdampf. So fand er z. B., als er bei 930° über ein Gemisch von $CaO + SiO_2$ trockene Luft leitete, einen Umsatz von 4,5%, während er im strömenden Wasserdampf einen solchen von 12% erhielt. Wenn auch diese Untersuchungen über das Qualitative kaum hinauskamen, so zeigen doch schon diese wenigen Daten, daß eine beträchtliche Einwirkung des Wasserdampfes auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen kann. Ist das tatsächlich der Fall, so können dafür chemische und physikalische Gründe die Ursache bilden, deren Aufklärung von Interesse ist.

Wir haben uns deshalb in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, diesen Einfluß des Wasserdampfes und wenn möglich auch anderer Gase auf die Reaktionen fester Körper näher zu untersuchen. Außerdem ist es ganz reizvoll, Fälle kennenzulernen, die in gewisser Beziehung einen umgekehrten Fall der jetzt so viel und intensiv untersuchten heterogenen Gaskatalyse darstellen. Während bei dieser die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Gasphase durch die feste Phase untersucht wird, beobachten wir die Reaktionsgeschwindigkeit der festen Körper unter dem Einfluß einer Gasphase.

Im Nachstehenden soll zunächst über die angestellten Versuche berichtet werden, um daran die aus diesen Tatsachen zu ziehenden Folgerungen anzuschließen.

Praktischer Teil

I. Substanzen und Versuchsanordnung

Zur Untersuchung gelangten folgende Systeme:

$BaCO_3 + WO_3$, $CaCO_3 + MoO_3$, $BaCO_3 + SiO_2$, $CaO + SiO_2$, $La_2O_3 + SiO_2$.

Die Substanzen waren analysenreine Präparate von Kahlbaum, Merck und Auer. Getrocknet wurden sie folgendermaßen:

$BaCO_3$ bei 800°, $CaCO_3$ bei 600° unter CO_2-Atmosphäre, WO_3 bei 650°, MoO_3 bei 500°, Quarz, CaO und La_2O_3 wurden intensiv am Gebläse geglüht.

Die derart entwässerten Substanzen wurden durch 45 Minuten langes Verreiben in einer Achatschale innig vermischt (mit Aus-

nahme von $CaO + SiO_2$, das nur kurze Zeit verrieben werden durfte und dann in einer Pulverflasche durchgeschüttelt wurde). Die Gemische wurden dann noch einmal zur Entfernung oberflächlich aufgenommener Feuchtigkeit bei etwa 200° getrocknet. Da die Reaktionsgeschwindigkeit, wie gezeigt werden konnte[1]), von der Korngröße sehr stark abhängig ist, wurden stets so große Mengen von den Gemischen hergestellt, daß sie jeweils für eine ganze Versuchsreihe genügten.

Die Versuchsanordnung, die stets die gleiche blieb, war folgende:

In einem Chrom–Nickel-Widerstandsofen befand sich bei Temperaturen bis 600° ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, bei höheren ein Porzellanrohr, in das ein Platinschiffchen mit dem Pulvergemisch nach erfolgter Einstellung konstanter Temperatur hineingeschoben wurde. Die Temperatur wurde mit einem Pt–PtRh-Thermoelement gemessen, dessen heiße Lötstelle sich in der Mitte über dem Schiffchen befand. Größere Temperaturschwankungen als 3—5° kamen nicht vor. Über das Reaktionsgemisch strich ein Gasstrom mit konstanter Geschwindigkeit. Die angewandten Gase waren:

1. Luft, getrocknet mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5;
2. Wasserdampf–Luft, erhalten durch Leiten von Luft durch einen Kolben mit Wasser von bestimmter Temperatur und dann durch einen heißen Luftkasten, letzteres damit sich der Wasserdampf nicht wieder kondensiert;
3. Wasserstoff, getrocknet wie Luft;
4. Ammoniak, getrocknet über KOH-Pastillen und frisch geglühtem CaO.

Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen 2 Stunden.

II. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserdampftension

Es war zuerst zu prüfen, in welcher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit oder als Maßstab dafür der prozentuale Umsatz sich ändert, wenn über die reagierenden Substanzen Luft mit verschiedenem Wasserdampfpartialdruck geleitet wird.

Untersucht wurden die Mischungen:

1. $BaCO_3 + WO_3$ bei 540° und 672° (für die beiden Versuchsreihen wurden verschiedene Gemische verwandt).
2. $BaCO_3 + SiO_2$ bei 927°, sämtliche in molaren Mischungsverhältnis 1 : 1.

[1]) W. Jander, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 27.

Zur Ermittelung des Umsatzes wurde bei diesen Mischungen, da sie mit Gasentwicklung verbunden sind, der Gewichtsverlust im Platinschiffchen festgestellt, der der entwickelten Menge CO_2 entspricht. Im Anfang wurde das CO_2 außerdem in einem Kaliapparat aufgefangen und bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Luft vor ihrem Eintritt in die Apparatur noch durch zwei Waschflaschen mit KOH von CO_2 befreit und das aus dem Reaktionsrohr austretende Gas in einem $CaCl_2$-Turm getrocknet. Es stellte sich heraus, daß die so erhaltenen beiden Werte innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten. Es wurde daher später von der CO_2-Bestimmung im Kaliapparat Abstand genommen, zumal dadurch die Apparatur um ein Bedeutendes vereinfacht werden konnte. Es hatte sich nämlich als große Schwierigkeit herausgestellt, in den erhitzten Ofen das Schiffchen luftdicht einzuschieben. Damit man aber ganz sicher ging, daß der Gewichtsverlust nur von dem abgegebenen CO_2 herrührte, wurden stets die einzelnen Komponenten in der gleichen Apparatur bei den betreffenden Temperaturen sowohl im trockenen wie auch feuchten Luftstrom erhitzt. Dabei wurde festgestellt, daß die Substanzen gewichtskonstant blieben. Der Gewichtsverlust bei der Reaktion entspricht also vollkommen der CO_2-Abgabe und damit dem prozentualen Umsatz.

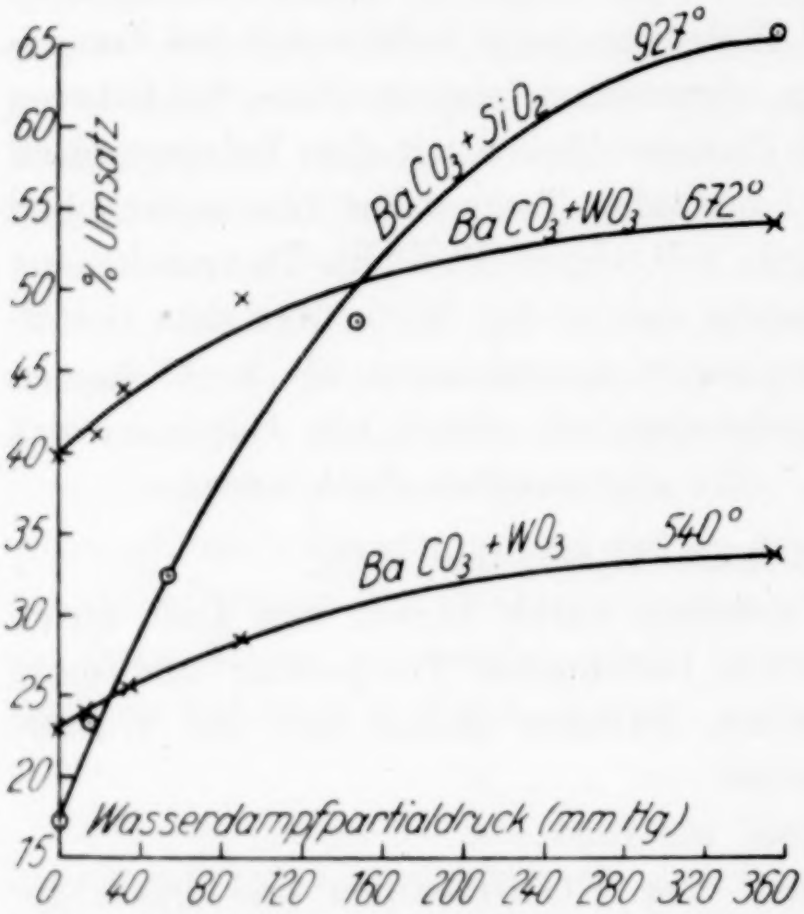


Fig. 1. Abhängigkeit des Umsatzes von der Wasserdampftension

Aus der Fig. 1 ersieht man den starken Anstieg des prozentualen Umsatzes mit der Wasserdampftension. Er steigt beim System $BaCO_3$–WO_3 bis um 40—50% gegenüber der Trockenreaktion, bei dem System $BaCO_3$–SiO_2 sogar bis auf das Vierfache.

Bei dem System $BaCO_3 + SiO_2$ wurde dann noch eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von der Strömungsgeschwindigkeit des feuchten Gases festgestellt, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

Wassertemp. in °	Blasen pro Sek.	Umsatz in %
40	1	25,7
	2	32,1
60	1	33,6
	2	48,2

Quantitativ wurde diese Erscheinung nicht weiter verfolgt. Natürlich wurde von nun an stets auf eine Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit geachtet und zwar derart, daß durch eine bestimmte Waschflasche zwei Blasen pro Sekunde strichen.

Man hätte annehmen können, daß dieser außerordentliche Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, besonders bei dem System $BaCO_3 + SiO_2$, dadurch veranlaßt wurde, daß $BaCO_3$ durch Wasserdampf etwa nach der Gleichung $BaCO_3 + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + CO_2$ hydrolysiert worden sei und daß die Reaktion dann natürlich in der Schmelze von $Ba(OH)_2$ viel schneller verlaufe. Daß dies nicht der Fall sein kann, geht schon aus den Zersetzungsdrucken von $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ hervor, der bei $BaCO_3$ bei viel höheren Temperaturen liegt als bei $Ba(OH)_2$. Außerdem wurde aber doch zur Sicherheit $BaCO_3$ allein denselben Bedingungen wie das Gemisch unterworfen und dann nach dem Erkalten analysiert. Die Titration mit Phenolphthalein als Indikator ergab, daß die schwach rosa gefärbte Lösung ebenso durch einen Tropfen n/10-HCl neutralisiert wurde wie das Produkt vor dem Erhitzen. Eine Zersetzung von $BaCO_3$ zu $Ba(OH)_2$ oder BaO fand also nicht statt.

III. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturkoeffizient

Nachdem so die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserdampftension festgestellt war, wurde dazu übergegangen, die Temperaturkoeffizienten der Reaktionen unter verschiedenen äußeren Bedingungen zu untersuchen. Dabei wurde bestimmt: die Trockenreaktion, die Wasserdampfreaktion, teilweise die H_2-Reaktion und teilweise die NH_3-Reaktion.

Darunter ist zu verstehen, daß im ersten Fall trockene Luft, im zweiten Luft mit einem Wasserdampfpartialdruck von 355 mm (entsprechend Wasser von 80°) und im dritten und vierten Fall H_2 bzw. NH_3 mit konstanter Geschwindigkeit über das Reaktionsgemisch geleitet wurde.

Der Umsatz bei den Systemen $BaCO_3 + SiO_2$ (Quarz), $CaCO_3 + MoO_3$ und $BaCO_3 + WO_3$, die sämtlich im molaren Verhältnis 1 : 1 gemischt waren, wurde, wie unter II angegeben, durch Gewichtsabnahme des Reaktionsproduktes bestimmt.

Bei den Systemen $CaO + SiO_2$ (1 : 1) und $La_2O_3 + SiO_2$ (1 : 2) wurde zur Ermittlung des Umsatzes folgendermaßen verfahren[1]):

Aus dem Reaktionsprodukt, das CaO (bzw. La_2O_3), Quarz und deren Verbindung enthielt, wurde zunächst durch verdünnte HCl das Basenoxyd herausgelöst und die Verbindung zersetzt. Der Rückstand, der nur noch reagierte und nichtreagierte Kieselsäure enthielt, wurde mit 5%iger Na_2CO_3-Lösung behandelt, wodurch nur die reagierte Kieselsäure gelöst wird, während Quarz darin unlöslich ist. Die gravimetrische Bestimmung des Quarzes einerseits und der in HCl und Na_2CO_3 gelösten Kieselsäure andererseits ergab den prozentualen Umsatz. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Fehlergrenze bei diesen letzten Systemen größer ist als bei den drei ersten, da bei den angewandten Temperaturen nur geringe Mengen umgesetzt wurden. Höhere Temperaturen anzuwenden erlaubte die Apparatur nicht.

Die für die Systeme $BaCO_3 + SiO_2$, $CaCO_3 + MoO_3$ und $BaCO_3 + WO_3$ ermittelten Werte ersieht man aus den Tabb. 1—3 und den dazugehörigen Diagrammen (Figg. 2—4). In diesen bedeutet x_I den prozentualen Umsatz der Trockenreaktion und x_{II} den der Wasserdampfreaktion.

Tabelle 1

System $BaCO_3 + SiO_2$ (1 : 1)

Temp.	$T_{abs.}$	$1/T$	x_I	x_{II}	$\log k_I$	$\log k_{II}$
774	1047	0,000955	4,75	23,85	− 3,58	− 2,12
825	1098	0,000911	7,8	32,0	− 3,15	− 1,84
876	1149	0,000870	12,1	42,4	− 2,75	− 1,55
927	1200	0,000833	17,05	65,45	− 2,44	− 1,05

$a_I = 21480$
$a_{II} = 20170$

$C_I = 1{,}26 \cdot 10^5$
$C_{II} = 2{,}75 \cdot 10^6$

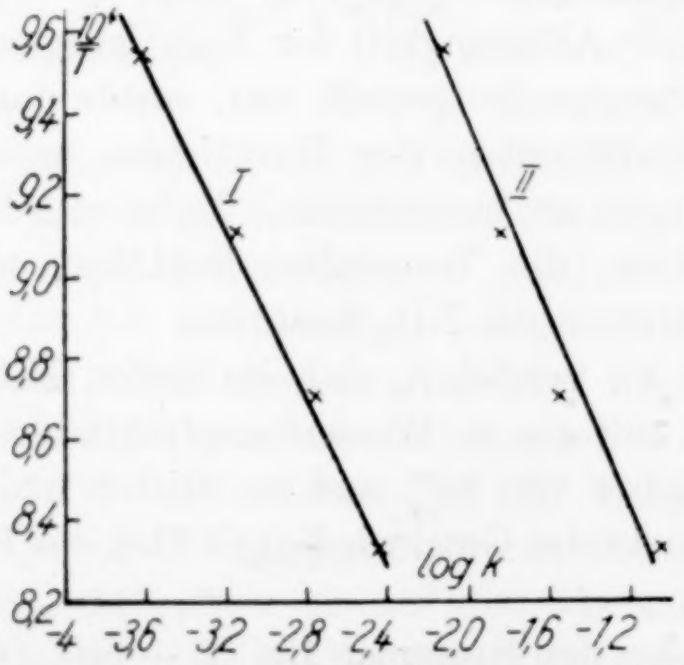


Fig. 2. System: $BaCO_3 + SiO_2$. Temperaturabhängigkeit des Umsatzes bei Trockenreaktion (I) und H_2O-Reaktion (II)

[1]) W. Jander, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 19.

Tabelle 2

System $CaCO_3 + MoO_3$ (1 : 1)

Temp.	$T_{abs.}$	$1/T$	x_I	x_{II}	$\log k_I$	$\log k_{II}$
457	730	0,0001370	1,2	1,7	− 4,80	− 4,51
478	751	0,0001332	2,95	5,3	− 4,01	− 3,48
498	771	0,0001297	7,4	16,35	− 3,17	− 2,48
519	792	0,0001263	16,8	22,85	− 2,45	− 2,16
539	812	0,0001232	29,1	38,9	− 1,93	− 1,64

$a_I = 47400$ $C_I = 1{,}26 \cdot 10^{23}$

$a_{II} = 46000$ $C_{II} = 3{,}31 \cdot 10^{23}$

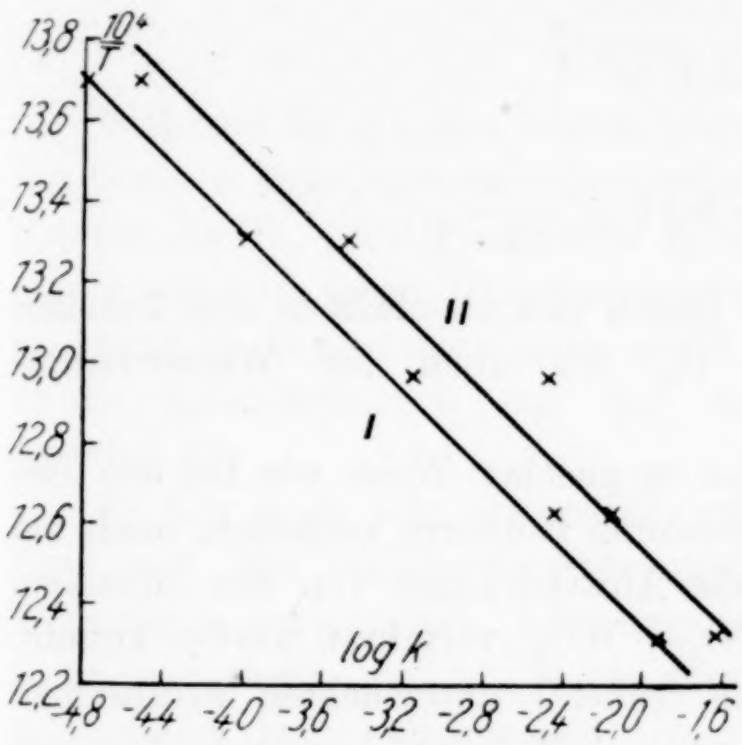


Fig. 3. System: $CaCO_3 + MoO_3$
I = Trockenreaktion
II = H_2O-Reaktion

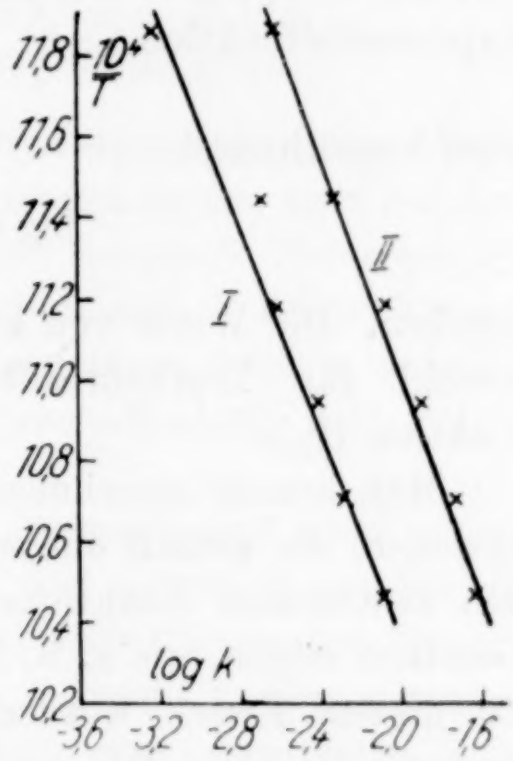


Fig. 4. System $BaCO_3 + WO_3$
I = Trockenreaktion
II = H_2O-Reaktion

Tabelle 3

System $BaCO_3 + WO_3$ (1 : 1)

Temp.	$T_{abs.}$	$1/T$	x_I	x_{II}	$\log k_I$	$\log k_{II}$
570	843	0,001186	7,05	13,5	− 3,24	− 2,65
601	874	0,001144	12,75	19,1	− 2,70	− 2,33
621	894	0,001118	14,0	24,6	− 2,62	− 2,09
641	914	0,001094	17,3	30,0	− 2,42	− 1,90
662	935	0,001069	19,8	35,2	− 2,30	− 1,74
682	955	0,001046	25,6	38,9	− 2,07	− 1,64

$a_I = 17940$ $C_I = 1{,}08 \cdot 10^6$

$a_{II} = 17690$ $C_{II} = 3{,}54 \cdot 10^6$

Da, wie bereits oben erwähnt, für endotherme Reaktionen die Beziehung gilt:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = k' \cdot z,$$

in unserm Falle aber die Zeit z stets konstant gehalten wird, so

können wir z mit in die Konstante hineinbeziehen. Dadurch werden zwar nicht die absoluten Werte von k' bestimmt, sondern ihnen proportionale, was für unsere Betrachtungen durchaus genügt, da uns hier nur die Änderungen der Konstanten unter verschiedenen Bedingungen interessieren. Die Abhängigkeit von k' und damit in unserm Falle von

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = k$$

von der Temperatur ist, wie in der Einleitung angegeben, durch die Exponentialfunktion

$$k = C \cdot e^{-\frac{a}{T}}$$

oder logarithmisch

$$\log C = \log k + \frac{a}{2{,}3 \cdot T}$$

gegeben. Die Werte von $\log k$ finden sich ebenfalls in den Tabellen sowohl für Trockenreaktion (k_I) als auch für Wasserdampfreaktion (k_{II}).

Man konnte annehmen, daß in gleicher Weise wie bei den Reaktionen, die gemäß obiger Gleichung isotherm verlaufen, auch bei den exothermen Reaktionen, die Abweichungen von den einfachen Gesetzen zeigen, wie z. B. $BaCO_3 + WO_3$, verfahren werden konnte. Zu diesem Zweck wurden die früher[1]) untersuchten exothermen Systeme $BaCO_3 + WO_3$ und $Ag_2SO_4 + PbO$ auf konstante Zeit umgerechnet. Dabei zeigte sich, daß auch hier der Ausdruck

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2,$$

der in den Tabellen stets als k bezeichnet wird, in gleicher Weise von T abhängig ist.

Wenn man die so erhaltenen k-Werte gegen die reziproke absolute Temperatur im Diagramm aufträgt, müssen gerade Linien resultieren. Wie man sieht, ist diese von der Kinetik verlangte Geradlinigkeit genügend gewahrt.

Bei diesen Systemen fällt eine Erscheinung vor allem ins Auge, die merkliche Parallelität der Geraden, die jeweils für die Trocken- und Wasserdampfreaktion resultierten. Der a-Wert, der sich aus der Neigung dieser Kurven ergibt, ist für die einzelnen Systeme in großer Annäherung konstant. Dagegen ändert sich die Größe C

---

[1]) W. Jander, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 31.

beim System $BaCO_3 + SiO_2$ um das 22 fache,
„ „ $CaCO_3 + MoO_3$ „ „ 2,6 „ ,
„ „ $BaCO_3 + WO_3$ „ „ 3,3 „ .

Eine Erklärung für diese Erscheinung wird im theoretischen Teil gegeben werden.

Zum Vergleich seien noch die früher ermittelten a-Werte mitgeteilt. Dort wurde gefunden

für das System $BaCO_3 + SiO_2$ $a = 28090$,
„ „ „ $CaCO_3 + MoO_3$ $a = 43170$,
„ „ „ $BaCO_3 + WO_3$ $a = 17450$.

Während die bei den beiden letzten Systemen ermittelten Werte mit unseren Ergebnissen einigermaßen übereinstimmen, tritt bei dem System $BaCO_3 + SiO_2$ eine nicht zu vernachlässigende Divergenz zutage[1]). Die in jenen Untersuchungen gefundenen C-Werte können natürlich zu Vergleichszwecken nicht herangezogen werden, da diese Größe außerordentlich mit der Kornbeschaffenheit der Pulver variabel ist.

Es war noch sehr erwünscht, außer Wasserdampf auch andere Gase auf ihre reaktionsbeschleunigende und eventuell -hemmende Wirkung zu untersuchen. Allerdings ist die Auswahl aus dem Grunde recht beschränkt, weil nur solche Gase in Betracht kamen, die nach Möglichkeit keine chemischen Umsetzungen mit den festen Substanzen eingingen. Alle reduzierenden Gase wie H_2, NH_3, CH_4 und ähnliche kamen für die Systeme mit WO_3 und MoO_3 von vornherein nicht in Betracht. Auch die Systeme mit Carbonaten konnten nicht angewandt werden, da sie leicht in Oxyde übergeführt wurden. So wurde $BaCO_3$ bereits bei 800° in einem Strom von NH_3 vollkommen in Oxyd verwandelt, eine Reaktion übrigens, die in der Literatur anscheinend bis heute noch nicht erwähnt ist. Die Reaktion beruht wahrscheinlich darauf, daß der von NH_3 abdissozierende Wasserstoff gemäß der Gleichung:

$$BaCO_3 + H_2 \longrightarrow BaO + CO + H_2O$$

reagiert.

Aus diesen Gründen wandten wir uns den Systemen $CaO + SiO_2$ und $La_2O_3 + SiO_2$ zu und leiteten darüber außer Luft und Wasserdampf auch H_2 und NH_3. Mit NH_3 wurden nur einige Versuche beim

[1]) Ob derartige Änderungen der Größe a reell sind und worauf sie beruhen, läßt sich augenblicklich noch nicht übersehen; Untersuchungen sind darüber im Gange.

System CaO + SiO_2 durchgeführt, wobei gleiche Erscheinungen beobachtet wurden, wie beim H_2. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen gehen aus den Tabb. 4 und 5 sowie den zugehörigen Diagrammen (Figg. 5 und 6) hervor. Die Indizes I—IV beziehen sich auf Trocken-, Wasserdampf-, H_2- bzw. NH_3-Reaktion.

Tabelle 4

System CaO + SiO_2 (1 : 1)

Temp.	$T_{abs.}$	$1/T$	x_I	x_{II}	x_{III}	x_{IV}	log k_I	log k_{II}	log k_{III}	log k_{IV}
927	1200	0,000833	5,9	15,9	6,6	6,7	−3,39	−2,50	−3,29	−3,29
978	1251	0,000800	7,6	20,7	8,4	8,2	−3,17	−2,25	−3,08	−3,10
1029	1302	0,000768	8,9	27,5	10,7	8,0	−3,03	−1,91	−2,86	−3,12
1080	1353	0,000739	13,6	31,2	12,3	9,8	−2,65	−1,86	−2,74	−2,93

$a_I = 16200$ $C_I = 4{,}90 \cdot 10^2$

$a_{II} = 17500$ $C_{II} = 4{,}17 \cdot 10^3$

Tabelle 5

System La_2O_3 + SiO_2 (1 : 2)

Temp.	$T_{abs.}$	$1/T$	x_I	x_{II}	x_{III}	log k_I	log k_{II}	log k_{III}
927	1200	0,000833	5,5	8,5	5,4	− 3,45	− 3,07	− 3,47
978	1251	0,000800	7,9	11,5	6,9	− 3,14	− 2,80	− 3,26
1029	1302	0,000768	10,6	14,4	7,4	− 2,87	− 2,59	− 3,19
1131	1404	0,000712	13,7	24,3	9,0	− 2,64	− 2,09	− 3,02

$a_I = 17700$ $C_I = 1{,}35 \cdot 10^3$

$a_{II} = 18600$ $C_{II} = 3{,}30 \cdot 10^3$

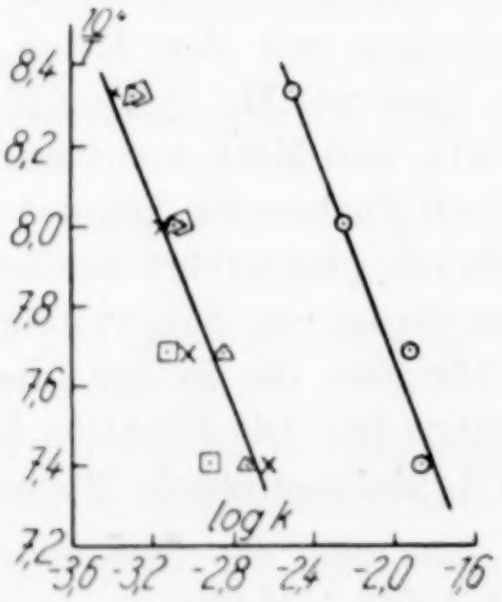


Fig. 5
System: CaO + SiO_2
× Trockenreaktion
⊙ H_2O-Reaktion
△ H_2-Reaktion
⊡ NH_3-Reaktion

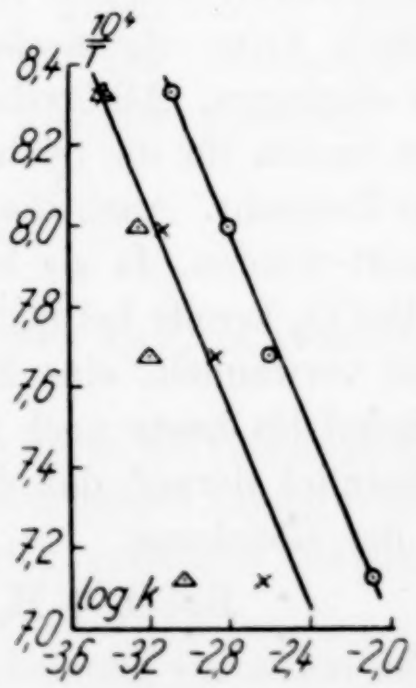


Fig. 6
System: La_2O_3 + SiO_2
× Trockenreaktion
⊙ H_2O-Reaktion
△ H_2-Reaktion

Zunächst sieht man, daß bei der Luft- und Wasserdampfreaktion die gleiche Erscheinung auftritt, wie bei den vorigen Systemen. Die

Geraden erleiden nur eine Parallelverschiebung; a bleibt also innerhalb der Fehlergrenzen konstant, während C sehr stark ansteigt. Beim System $CaO + SiO_2$ beträgt die Änderung das 8,5fache, beim System $La_2O_3 + SiO_2$ das 2,4fache.

Ganz anders dagegen verhalten sich H_2 und NH_3. Der prozentuale Umsatz verändert sich beim System $CaO + SiO_2$ nur wenig gegenüber den Luftreaktionen, während beim System $La_2O_3 + SiO_2$ bei niederen Temperaturen (etwa 900°) ebenfalls die gleichen Umsetzungen gefunden wurden, dagegen bei höheren (etwa 1100°) erheblich weniger. Dieser Befund wird durch folgende bei den Umsetzungen beobachteten Erscheinungen erklärt: Das Pt-Schiffchen sowie das Schutzrohr des Thermoelements bekamen einen braunen Beschlag, während sich an der kälteren Stelle des Rohres ein feines wollartiges Gebilde von SiO_2 absetzte[1]). Dies könnte so entstanden sein, daß Quarz im geringen Maße zu elementarem Silicium reduziert wurde, dieses dann sublimierte und durch das bei der Reduktion entstehende Wasser in den kälteren Teilen der Apparatur in SiO_2 zurückverwandelt wurde. Es wäre aber auch möglich, daß die Reduktion nur zu einem SiO führt[2]), das sich bei tieferen Temperaturen in Si und SiO_2 disproportioniert.

Es stellte sich also als unmöglich heraus, den rein physikalischen Einfluß des H_2 oder des NH_3 auf ihre reaktionsbeschleunigenden oder hemmenden Wirkungen bei diesen Systemen zu untersuchen, da sich ja bei der Reduktion H_2O bildet und sich so verschiedene Einflüsse überschneiden. Es wäre daher müßig, auch für diese Versuchsreihen a- und C-Werte berechnen zu wollen, da ihnen reale Bedeutung kaum zugeschrieben werden kann.

Es scheint aber aus den Versuchen bei niederen Temperaturen hervorzugehen, daß ein physikalischer Einfluß des H_2 und des NH_3 gar nicht oder nur in sehr geringem Maße vorhanden ist.

Theoretischer Teil

Zur bequemeren Übersicht sollen zunächst in der folgenden Tab. 6 noch einmal alle erhaltenen a- und C-Werte für die Trocken- und Wasserdampfreaktion zusammengestellt werden.

---

[1]) Ganz ähnliche Beobachtungen beschreibt v. Wartenberg, Z. anorg. u. allg. Chem. **79** (1913), 82.

[2]) SiO wurde von Bonhoeffer, Z. phys. Chem. **131** (1928) 363, durch Aufnahme von Absorptionsspektren nachgewiesen.

Tabelle 6

System	a_I	a_{II}	C_I	C_{II}	C_{II}/C_I
$BaCO_3 + SiO_2$	21480	20170	$1{,}26 \cdot 10^5$	$2{,}75 \cdot 10^6$	22
$CaCO_3 + MoO_3$	47400	46000	$1{,}26 \cdot 10^{23}$	$3{,}31 \cdot 10^{23}$	2,6
$BaCO_3 + WO_3$	17940	17690	$1{,}08 \cdot 10^6$	$3{,}54 \cdot 10^6$	3,3
$CaO + SiO_2$	16200	17500	$4{,}90 \cdot 10^2$	$4{,}17 \cdot 10^3$	8,5
$La_2O_3 + SiO_2$	17700	18600	$1{,}35 \cdot 10^3$	$3{,}30 \cdot 10^3$	2,4

Aus den experimentellen Befunden geht, wie die Tab. 6 zeigt, in erster Linie hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit fester Körper durch H_2O-Gas eine mehr oder minder starke Beschleunigung erfährt. Bevor wir die Folgerungen, die daraus zu ziehen sind, näher besprechen, muß der Mechanismus der Reaktionen im festen Zustande kurz behandelt werden, wie er in den früheren Mitteilungen entwickelt wurde:

An den Berührungsstellen zweier Kristalle verschiedener Komponenten bildet sich zunächst eine dünne Schicht Reaktionsprodukt. Damit weitere Reaktion eintreten kann, muß mindestens eine der beiden Komponenten in irgendeiner Weise durch das Reaktionsprodukt hindurchdiffundieren. Diese Diffusion wird wahrscheinlich so vor sich gehen, daß eine oder beide Komponenten sich in der normalen Verbindung lösen und in dieser weiter wandern, wobei sich ein Konzentrationsgefälle dieser Komponente ausbildet.

Damit Reaktion eintreten kann, ist erstens eine gewisse Energie erforderlich, um ein Teilchen aus seinem ursprünglichen Kristallverband herauszulösen und zweitens ebenfalls Energie notwendig, damit dieses im Reaktionsprodukt von Gitterpunkt zu Gitterpunkt springen kann. Welcher Vorgang bei der Diffusion den ausschlaggebenden Faktor bildet, d. h. welchem Vorgang die Ablösearbeit a zuzuschreiben ist, kann noch nicht entschieden werden. Wir müssen deshalb vorläufig mit beiden Möglichkeiten rechnen.

Außer der Ablösearbeit ist für unsere Versuche die Betrachtung der Größe C besonders wichtig, die — wie schon in der Einleitung vermerkt — die Anzahl der Teilchen, die zur Diffusion gelangen können, enthält.

Es soll nun versucht werden, die hier beobachteten Erscheinungen in das bisherige Bild mit einzubeziehen und nachzuprüfen, welche weiteren Folgerungen für die Reaktionen im festen Zustande daraus gezogen werden können.

Chemische Umsetzungen durch die Einwirkung des Wasserdampfes wie z. B. $BaCO_3 + H_2O = Ba(OH)_2 + CO_2$ kommen, wie im

praktischen Teil ausgeführt wurde, nicht in Frage. Auch die Bildung hydratischer Verbindungen ist nicht oder nur in sehr geringen Spuren eingetreten, da Wasser im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden konnte. Damit sind alle chemischen Einwirkungsmöglichkeiten des H_2O-Gases auf die betrachteten Systeme erschöpft. Es können deshalb nur Erscheinungen physikalischer Natur die starke Erhöhung des Umsatzes hervorgerufen haben. Dabei sind zwei Vorstellungen diskutabel.

Einmal kann man annehmen, daß sich H_2O-Gas in irgendeiner Weise im Kristall gelöst und dadurch die beobachteten Erscheinungen hervorgerufen hat. Derartige Löslichkeiten sind im Quarzglas schon seit längerer Zeit bekannt und quantitativ untersucht worden[1]). Über die Löslichkeitsverhältnisse von H_2O in Quarzkristallen, WO_3, MoO_3, $BaCO_3$, $CaCO_3$ oder den hier auftretenden Reaktionsprodukten fehlen zwar noch Angaben; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß in geringer Konzentration H_2O auch in Kristalle eindringen kann und dort gelöst wird. Durch die Lösung des H_2O im Reaktionsprodukt kann eine geringe Dehnung des Kristallgitters hervorgerufen werden; dann müssen aber die elektrostatischen Anziehungskräfte kleiner werden und damit auch die Ablösearbeit im Reaktionsprodukt. Da bei den untersuchten Systemen a als konstant gefunden wurde, besteht diese Möglichkeit nur dann, wenn der a-Wert der Ablösearbeit aus dem Kristallverband der Komponenten zuzuschreiben ist. Die Lockerung des Kristallgitters des Reaktionsproduktes kann dann eine erhöhte Durchlässigkeit erzeugen, wodurch der C-Wert steigen muß, wie das auch hier gefunden wurde.

Die Wirkung des Wassers läßt sich noch auf andere Weise erklären. Es ist bekannt, daß der innere Platzwechsel an den Oberflächen der Kristalle und Kristallkonglomerate wesentlich größer ist, als in ihrem Innern. Das konnte durch Messung von elektrischen Leitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten an Ein- und Vielkristallen nachgewiesen werden[2]). Überträgt man diese Tatsache auf die hier erörterten Umsetzungen, so bedeutet das, daß die Diffusion durch das Reaktionsprodukt hauptsächlich an den Oberflächen der entstandenen Kristalliten stattfindet, daß durch die Anwesenheit des Wasserdampfes das Reaktionsprodukt feinkörniger entsteht als bei

---

[1]) Vgl. W. Eitel, Physikalische Chemie d. Silikate, S. 354 ff.

[2]) Vgl. z. B. G. Tammann u. Vesci, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 355; G. v. Hevesy, Z. Physik **10** (1922), 80; G. v. Hevesy u. Obrutschewa, Nature **115** (1925), 674.

Abwesenheit von H_2O und daß damit die Oberfläche vergrößert wird. Diese Vorstellung hat nichts so sehr Befremdendes an sich, wenn man bedenkt, daß aus Schmelzen wesentlich feinkörnigere Körper auskristallisieren, wenn Spuren von Fremdsubstanzen zugegen sind, die mit der Grundsubstanz keine Mischkristalle bilden. Damit werden auch die gefundenen Gesetzmäßigkeiten richtig wiedergegeben, der C-Wert muß steigen, da durch Vergrößerung der Oberfläche die Möglichkeit der Diffusion erhöht wird, während der a-Wert konstant bleiben muß.

Welche von den beiden Annahmen die richtigere ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Wahrscheinlich werden beide zusammen Hand in Hand gehen.

Zusammenfassung

Es wurden die Umsetzungen im festen Zustande unter dem Einfluß verschiedener Gase, hauptsächlich Luft und H_2O-Gas, untersucht und dabei gefunden:

1. Der prozentuale Umsatz steigt mit dem Gehalt an H_2O-Gas in der Atmosphäre an.

2. Bei gleichbleibender Wasserdampftension wird der Temperaturkoeffizient der Reaktion in der Weise geändert, daß in der Gleichung $k = C \cdot e^{-\frac{a}{T}}$ nur der C-Wert einen Anstieg erfährt, während die Ablösearbeit a konstant bleibt.

3. Die Folgerungen, die aus diesem Ergebnis für den Verlauf der Reaktionen im festen Zustande gezogen werden können, werden diskutiert.

4. Der Einfluß von H_2 und NH_3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte auf chemische Umsetzungen dieser Gase mit den untersuchten festen Stoffen zurückgeführt werden.

Würzburg, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1930.

Über das ternäre System Blei–Antimon–Magnesiumantimonid

Von E. Abel, O. Redlich und F. Spausta

Mit 13 Figuren im Text

Die Untersuchung eines Teilgebietes aus dem System Blei–Antimon–Magnesium, über die im Folgenden berichtet wird, schließt an die Mitteilungen über die ternären Systeme Blei–Antimon–Arsen[1]) und Blei–Antimon–Cadmium[2]) an. Legierungen, in welchen die Phase $PbMg_2$ auftritt, sind im Hinblick auf ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen Luftfeuchtigkeit praktisch nicht wertvoll; die Untersuchung beschränkte sich daher auf das Teilsystem Pb–Sb–Sb_2Mg_3.

Arbeitsweise

Für die Bearbeitung des vorliegenden Systems konnten zwei wesentliche Schwierigkeiten vorausgesehen werden, nämlich die große Reaktionsfähigleit des Magnesiums bei hohen Temperaturen und die hohe Bildungstemperatur des Magnesiumantimonids. Die dementsprechend einzuhaltende Arbeitsweise wurde in einer Reihe von Vorversuchen entwickelt.

Magnesium reagiert bei den in Betracht kommenden Temperaturen sowohl mit Stickstoff als auch mit Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Da die Verwendung von Wasserstoff als Schutzgas wegen der Schwierigkeiten der vollkommenen Abdichtung des ziemlich großen Ofenraumes nicht wünschenswert erschien, wurde mit Schutzschicht gearbeitet. Für die höheren Temperaturen gelangte ein eutektisches Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid zur Verwendung, für die niedrigeren ein Kaliumchlorid–Magnesiumchloridgemisch (künstlicher Karnallit). Analyse der Schutzschichten nach beendeter Schmelzung ergab, daß das Metall nur in unwesentlichem Maße angegriffen wird.

Die Bildung der Verbindung Sb_2Mg_3 geht sowohl in binären als auch in ternären Legierungen erst über 900° C, also in der Nähe der Schmelztemperatur, mit merklicher Geschwindigkeit vor sich. Bei diesen Temperaturen besitzen die Legierungen erheblichen Dampfdruck; insbesondere machte sich der Magnesiumdampf dadurch unangenehm bemerkbar, daß er die Thermoelemente angreift, die durch die Schutzrohre nicht ganz vollkommen abgedichtet waren; da nämlich der in das Metall eintauchende Teil des Schutzrohres bei jeder Schmelzung zerstört

[1]) E. Abel u. O. Redlich, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 221.
[2]) E. Abel, O. Redlich u. J. Adler, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 269.

wird, waren die Schutzrohre aus ökonomischen Gründen immer aus zwei Teilen zusammengekittet, derart, daß jedesmal nur der untere Teil ausgewechselt werden mußte. Als hinreichend widerstandsfähig erwiesen sich schließlich, nach mehrfachen anderweitigen Versuchen, Nickel–Nickelchromelemente mit einem Drahtdurchmesser von 1,3 mm. Die bedeutende Wärmeableitung durch die Thermoelementschenkel machte das Arbeiten mit etwas größerer Substanzmenge (8 cm^3) erforderlich.

Die Legierungen wurden aus Blei, Antimon und der vorgeschmolzenen Verbindung Sb_2Mg_3 zusammengewogen. Die Herstellung der Vorlegierung Sb_2Mg_3 erfolgte im Kohlegriesofen unter Schutzschicht. Da beim Erschmelzen dieser Legierung infolge des hohen Magnesiumdampfdruckes kleine Verschiebungen des Mischungsverhältnisses nicht zu vermeiden sind, wurde zur Gewinnung der reinen Verbindung die Saigerung durch ein langsames Abkühlungstempo unterstützt; nach dem Erkalten konnte die reine Phase Sb_2Mg_3 leicht abgetrennt werden. Die Zusammensetzung der Vorlegierungen wurde jedesmal durch Bestimmung des Antimongehaltes mittels Kaliumbromatlösung geprüft.

Die Abkühlungskurven wurden mit einem Doppelspiegelgalvanometer nach Le Chatelier-Saladin photographisch aufgenommen. Die beiden Tiegel mit der Legierung und mit Quarzsand als Vergleichskörper waren mit Hilfe eines Eisengestells in einem eisernen Zylinder (Durchmesser 12 cm, Höhe 50 cm) gelagert, dessen unteres Drittel in die heiße Zone eines Kohlegriesofens (Staatliche Porzellanmanufaktur, Berlin) eingesenkt werden konnte. Die Verwendung des Eisenzylinders, der unten durch eine aufgeschweißte Eisenplatte, oben durch einen abnehmbaren, mit Tuben versehenen Deckel abgeschlossen war, gewährleistete gleichmäßige Erhitzung und Abkühlung der beiden Tiegel. Da sich der Kohlegriesofen nur sehr langsam abkühlt, wurde zur Erzielung einer geeigneten Abkühlungsgeschwindigkeit der Eisenzylinder nach Aufschmelzen der Legierung entsprechend weit aus der heißen Zone herausgezogen.

Zur Messung wurde, wie erwähnt, ein Nickel–Nickelchromelement verwendet; für den Spannungsabfall in den Schenkeln des Elements wurde eine aus den Widerständen des Elements und der Galvanometer berechnete Korrektur eingeführt. Die Eichung erfolgte mit Hilfe der Erstarrungstemperaturen von Zinn, Wismut, Blei, Zink, Antimon, Natriumchlorid, Silber. 1 mm Ausschlag des die Temperatur anzeigenden Galvanometers entsprach je nach dem für die betreffende Temperatur zu wählenden Meßbereiche einer Temperaturänderung von 1,3° (bei 200°) bis 5,4° (bei 1000° C).

Stabilitätsgrenzen der Verbindung Sb_2Mg_3 im System Pb–Sb–Mg

Im ternären System Blei–Antimon–Magnesium sind bei Zimmertemperatur, falls keine ternären Verbindungen und Mischkristalle auftreten, je drei von den fünf festen Phasen Pb, Sb, Mg, Sb_2Mg_3, $PbMg_2$ nebeneinander beständig. Es war zunächst festzustellen, ob in jenem Zustandsfeld des Phasendreiecks, welches an die Begrenzungslinie Pb—Sb anschließt, die Phase $PbMg_2$ oder die Phase Sb_2Mg_3 stabil auftritt. Im ersten Falle sind die Phasen Pb, Sb, $PbMg_2$ in dem durch die entsprechenden Punkte gebildeten Teildreieck beständig, im

zweiten Falle die Phasen Pb, Sb, Sb_2Mg_3 im entsprechenden Gebiete; im ersten Falle ist Sb_2Mg_3 neben Pb labil (Reaktion: $2\,Sb_2Mg_3 + 3\,Pb = 4\,Sb + 3\,PbMg_2$), im zweiten Falle $PbMg_2$ neben Sb (Reaktion in umgekehrter Richtung).

Gemäß dem Klärkreuzverfahren von GUERTLER[1]) wurde das Schliffbild einer Legierung von der Zusammensetzung 23,1 Atom-% Blei, 30,75% Antimon, 46,15% Magnesium hergestellt. Diese Zusammensetzung entspricht dem Schnittpunkt der Verbindungsgraden Pb–Sb_2Mg_3 und Sb–$PbMg_2$ im Phasendreieck. Das Schliffbild zeigte das Vorhandensein von Pb und Sb_2Mg_3 an, hingegen fehlten sowohl Sb als auch $PbMg_2$. Hiermit ist festgestellt, daß der oben an zweiter Stelle genannte Fall vorliegt. Es bildet also Blei mit Magnesiumantimonid ein pseudobinäres System; Blei, Antimon und Magnesiumantimonid bilden demgemäß ein ternäres Teilsystem.

Die binären Systeme

Die Literatur über das binäre System Blei–Antimon ist von ABEL und REDLICH (l. c.) angegeben worden.

Das System Antimon–Magnesium hat GRUBE[2]) bearbeitet. Die Angaben dieses Autors für die beiden Eutektika und die Ergebnisse unserer Kontrollbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

System Sb–Mg

Eutektikum	Atomprozent Sb	Temperatur in °C	
Sb–Sb_2Mg_3	79,1	594	GRUBE
	—	591	A. R. S.
Mg–Sb_2Mg_3	11,5	627	GRUBE
	—	622	A. R. S.

An dem binären System Blei—Magnesium, das von GRUBE[3]) und von KURNAKOW und STEPANOW[4]) untersucht worden ist, wurden einige Kontrollbestimmungen vorgenommen, obwohl dasselbe nicht unmittelbar zu dem von uns bearbeiteten ternären Teilsystem gehört (Tab. 2).

---

[1]) W. GUERTLER, Metall u. Erz **17** (1920), 192.
[2]) G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72.
[3]) G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **44** (1905), 117.
[4]) N. S. KURNAKOW u. N. J. STEPANOW, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 177.

Tabelle 2
System Pb–Mg

Eutektikum	Atomprozent Pb	Temperatur in °C	
Pb–$PbMg_2$	79,15	247	GRUBE
	84,3	253	KURNAKOW, STEPANOW
	—	249	A. R. S.
Mg–$PbMg_2$	19,2	460	GRUBE
	20,0	475	KURNAKOW, STEPANOW
	—	470	A. R. S.

Unsere Ergebnisse über das pseudobinäre System Blei–Magnesiumantimonid sind in der folgenden Tabelle 3 und in Fig. 6 enthalten.

Das ternäre System Pb–Sb–Sb_2Mg_3

In Tab. 3 bedeutet a die Temperatur der primären Kristallisation, b die Temperatur der beginnenden binären eutektischen, c die Temperatur der ternären eutektischen Kristallisation.

Tabelle 3
System Pb–Sb–Sb_2Mg_3

Leg.-Nr.	Gew.-Prozente			Atom-Prozente			Temperaturen °C		
	Pb	Sb	Mg	Pb	Sb	Mg	*a*	*b*	*c*
7	90,0	9,21	0,79	80,0	14,0	6,0	275	—	250
8	77,1	21,1	18,1	60,0	28,0	12,0	311	—	251
9	52,4	43,8	3,80	33,0	47,0	20,0	424	421	250
10	81,3	18,1	0,63	69,2	26,2	4,6	298	—	251
11	59,3	39,3	1,37	43,0	48,5	8,5	418	—	245
12	32,6	65,1	2,30	20,0	68,0	12,0	515	422	249
13	66,8	28,5	4,70	43,0	31,2	25,8	663	—	253
15	85,0	11,5	3,46	63,4	14,6	22,0	320	246	—
16	90,8	7,11	2,13	75,0	10,0	15,0	295	248	—
17	76,6	18,0	5,4	50,0	20,0	30,0	891	248	—
18	52,2	36,8	11,0	25,0	30,0	45,0	921	248	—
46	95,8	3,22	0,96	87,5	5,0	7,5	314	249	—
47	27,5	66,8	5,67	14,5	60,0	25,5	575	516	250
48	14,4	82,6	2,96	8,0	78,0	14,0	596	549	250
49	39,9	51,6	8,43	20,0	44,0	36,0	669	—	247
50	18,15	70,4	11,45	7,7	50,8	41,5	842	518	247
51	85,8	12,2	2,00	69,4	16,8	13,8	271	—	251
53	47,3	47,0	5,63	27,0	45,6	27,4	565	422	251
54	23,1	68,6	8,23	11,0	55,6	33,4	803	517	248
56	79,9	17,2	2,81	60,0	22,0	18,0	580	—	—
57	91,4	7,38	1,21	80,0	11,0	9,0	288	—	250

Die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen sowie die Lage der durch das räumliche Phasendiagramm gelegten Vertikalschnitte *A* bis *Q* ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die in den Figuren 2—12 wiedergegebenen Vertikalschnitte wurden aus dem Material der Tab. 3

in üblicher Weise abgeleitet. Am unteren Rande der Figuren sind die Nummern der Legierungen (vgl. Tab. 3) vermerkt. Allen Figuren wurde die in Atomprozenten Pb, Sb, Mg ausgedrückte Zusammensetzung zugrunde gelegt.

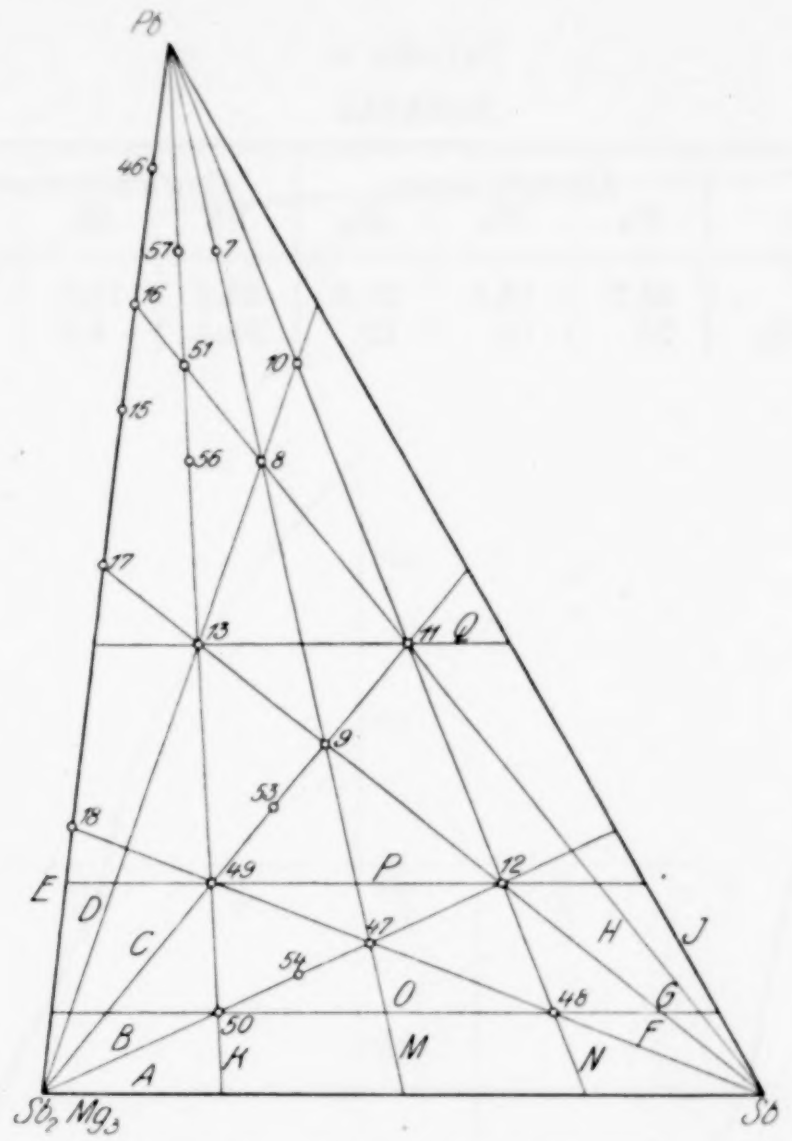


Fig. 1. Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Atomprozenten (bezogen auf Pb, Sb, Mg)

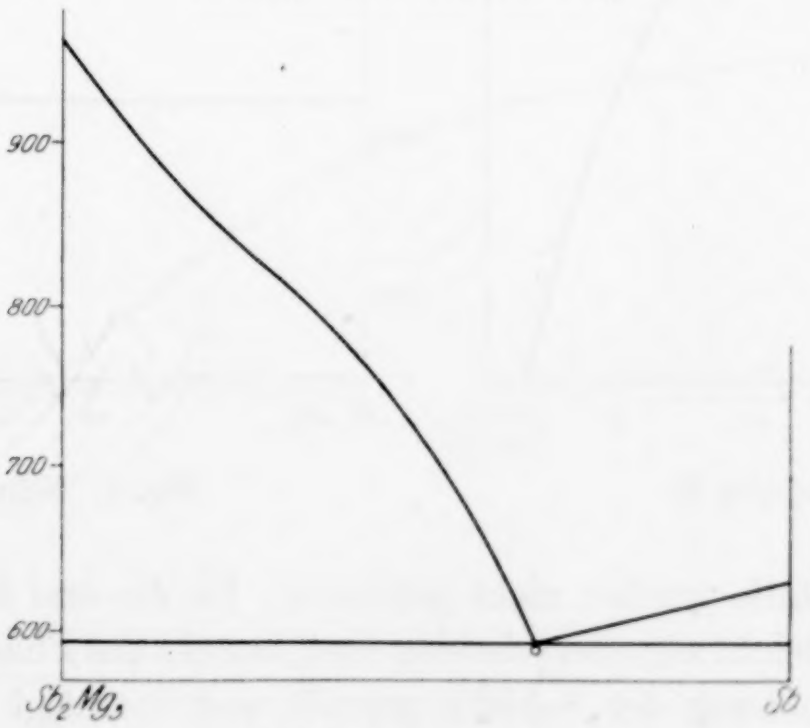


Fig. 2. Schnitt A

Auf Grund des an Hand der Vertikalschnitte ausgeglichenen Materials wurde das Isothermennetz Fig. 13 gezeichnet. Über die Lagen und die Temperaturen des pseudobinären und des ternären Eutektikums gibt Tabelle 4 Aufschluß.

Tabelle 4

Eutektika

	Atomprozente			Gewichtsprozente			Temp.
	Pb	Sb	Mg	Pb	Sb	Mg	°C
$Pb–Sb_2Mg_3$	65,7	13,7	20,6	86,2	10,6	3,17	248
$Pb–Sb–Sb_2Mg_3$	70	18	12	88,4	8,9	2,7	248

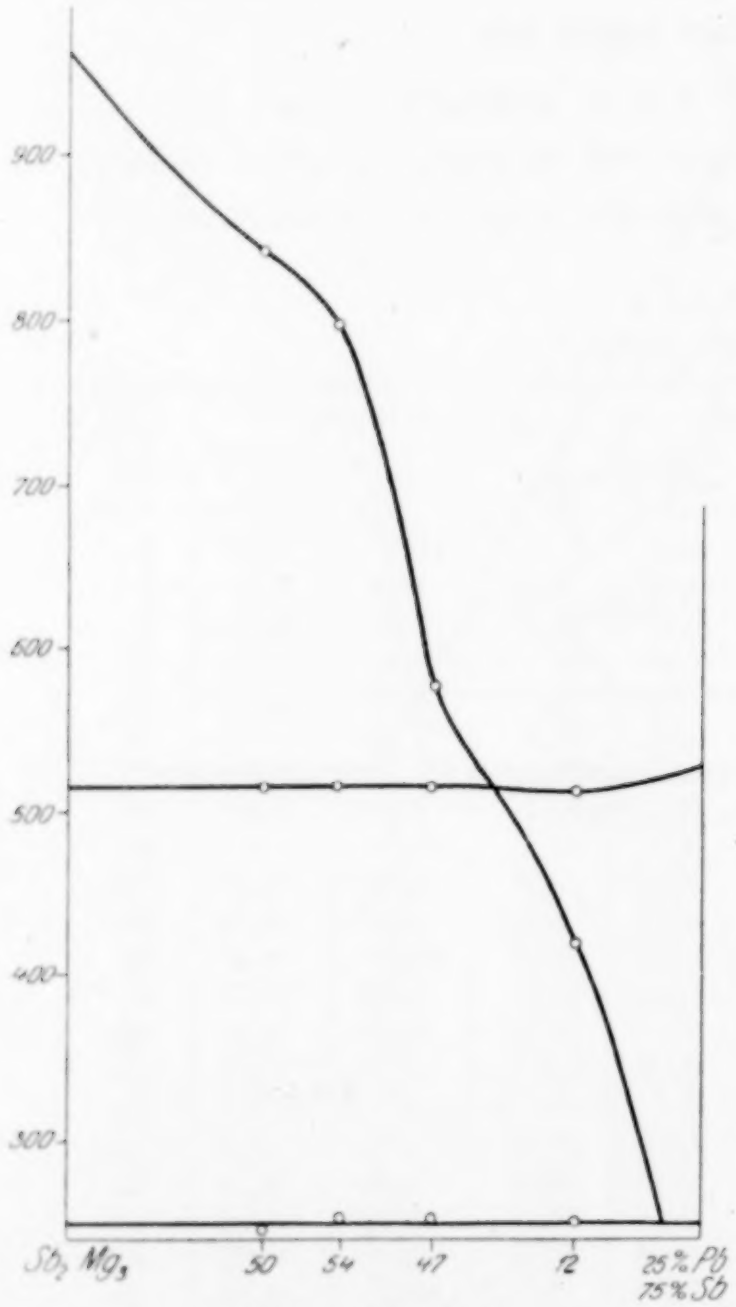


Fig. 3. Schnitt B

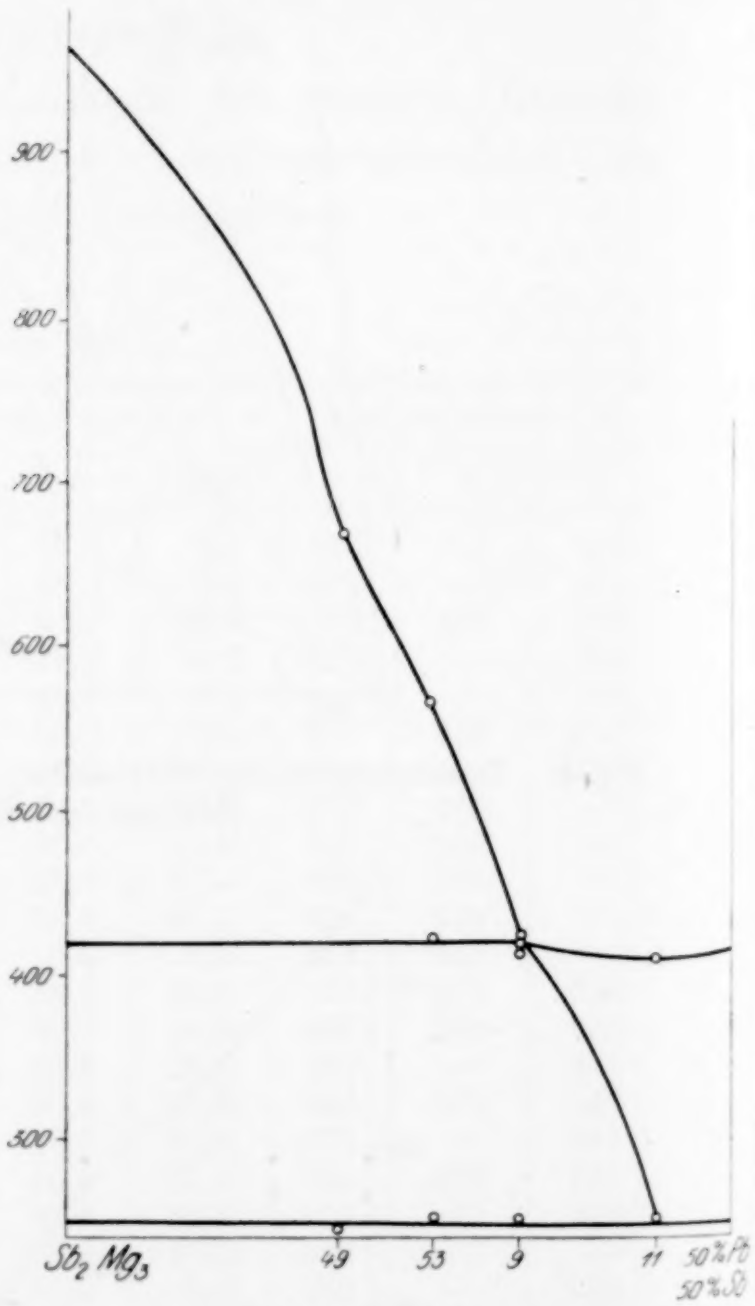


Fig. 4. Schnitt C

Mischkristalle wurden nicht gefunden. Da die drei festen Phasen im Mikroskop leicht zu unterscheiden sind, konnte das Phasendiagramm durch Untersuchung der Schliffe geprüft und bestätigt werden.

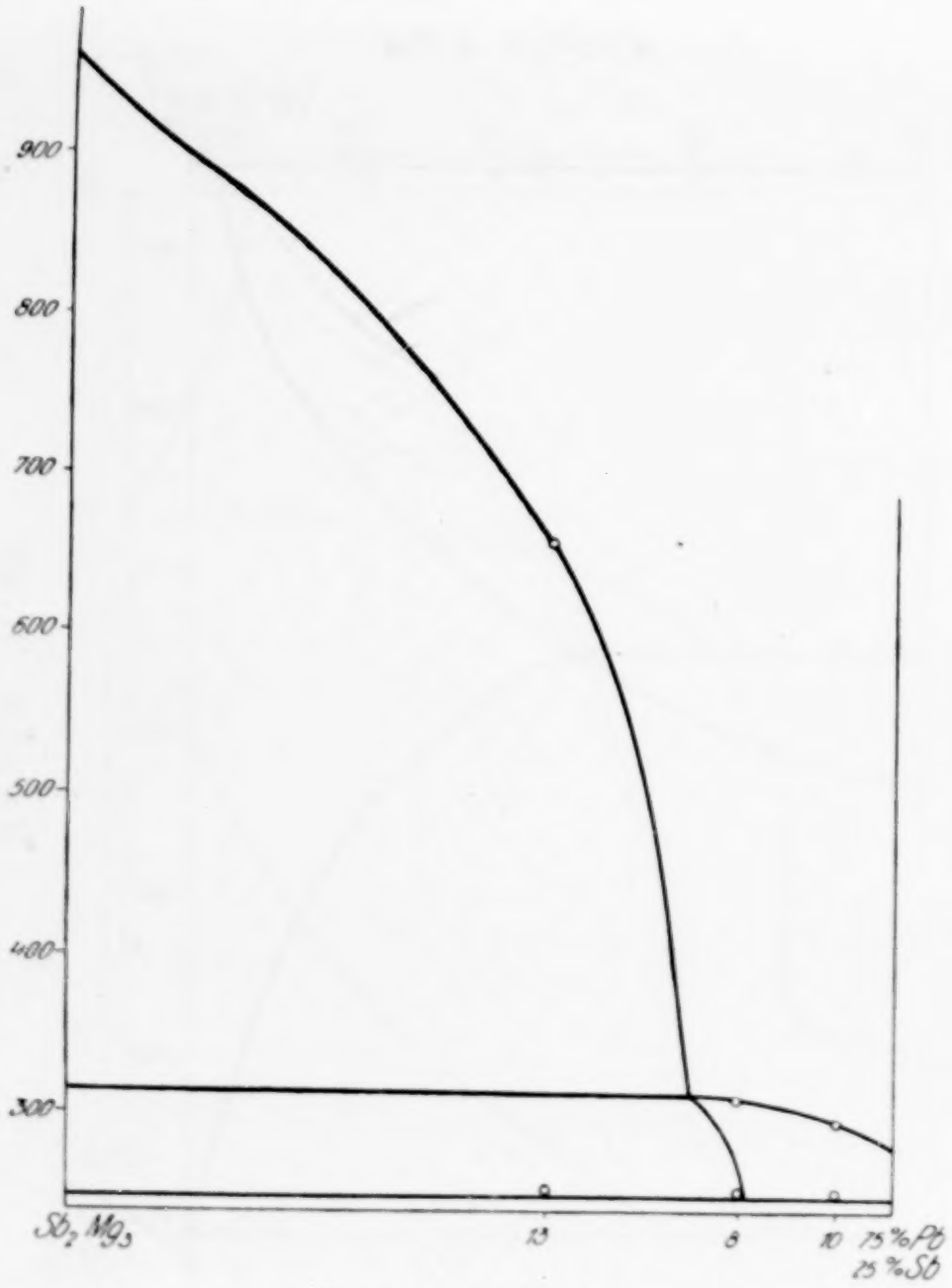


Fig. 5. Schnitt D

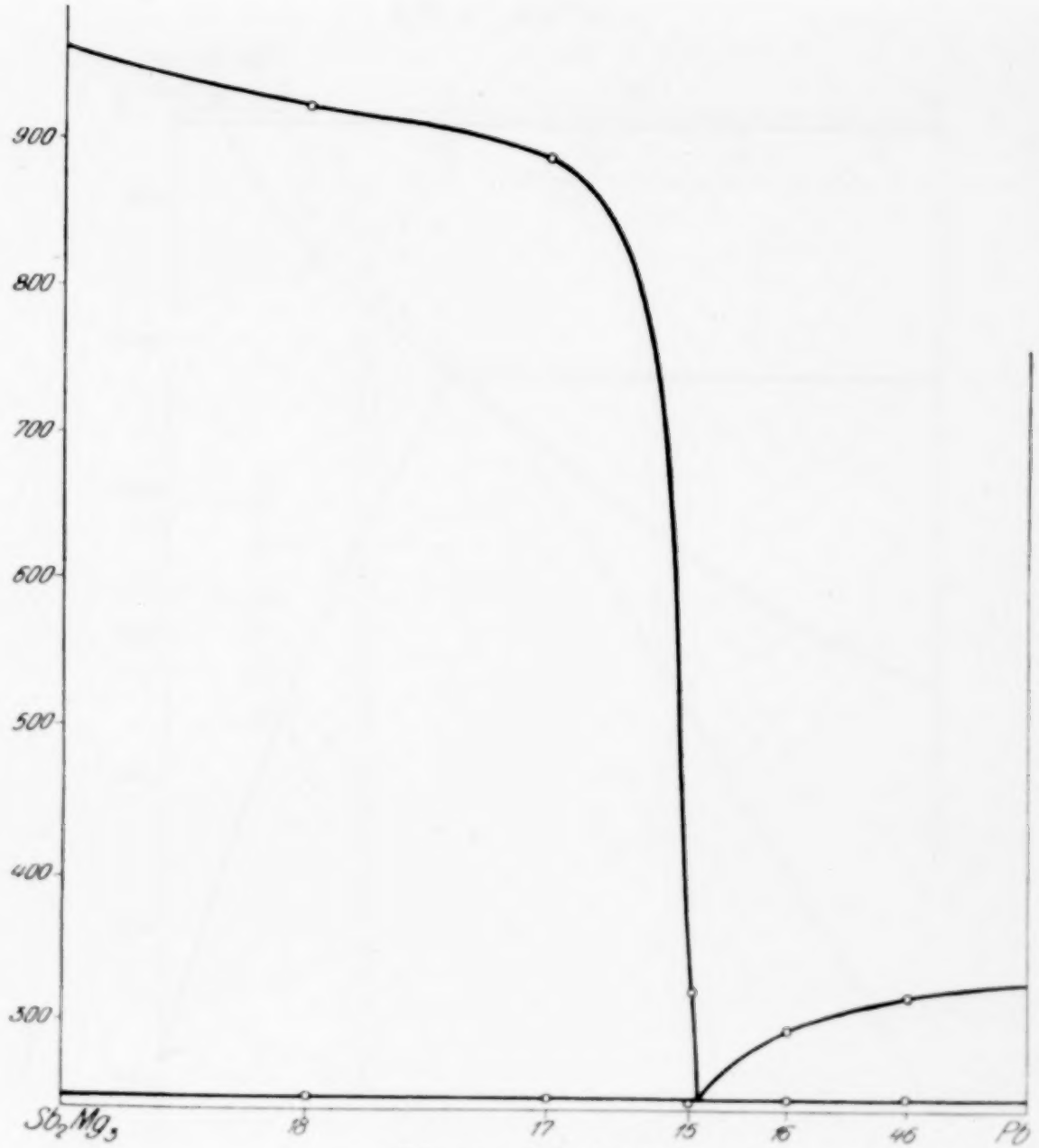


Fig. 6. Schnitt E

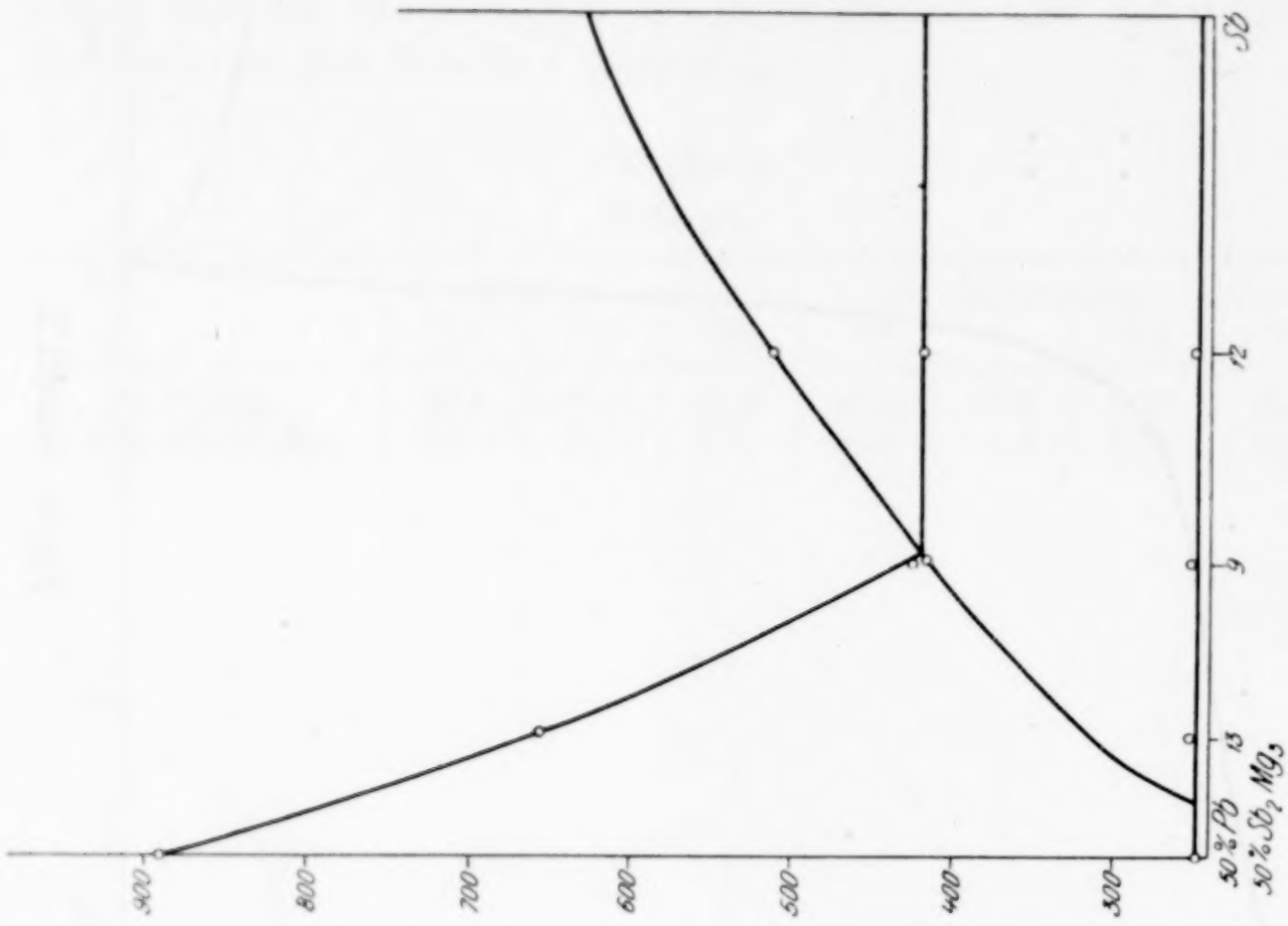


Fig. 7 Schnitt F

Fig. 8. Schnitt G

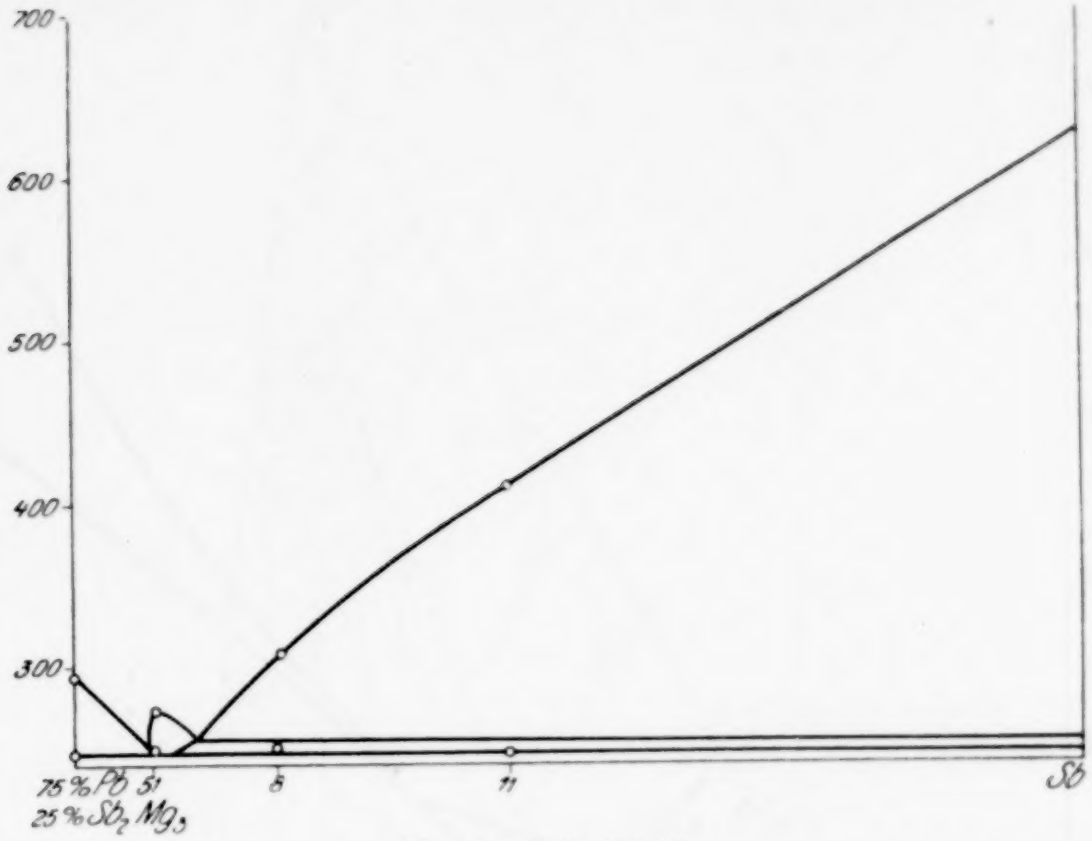


Fig. 9. Schnitt H

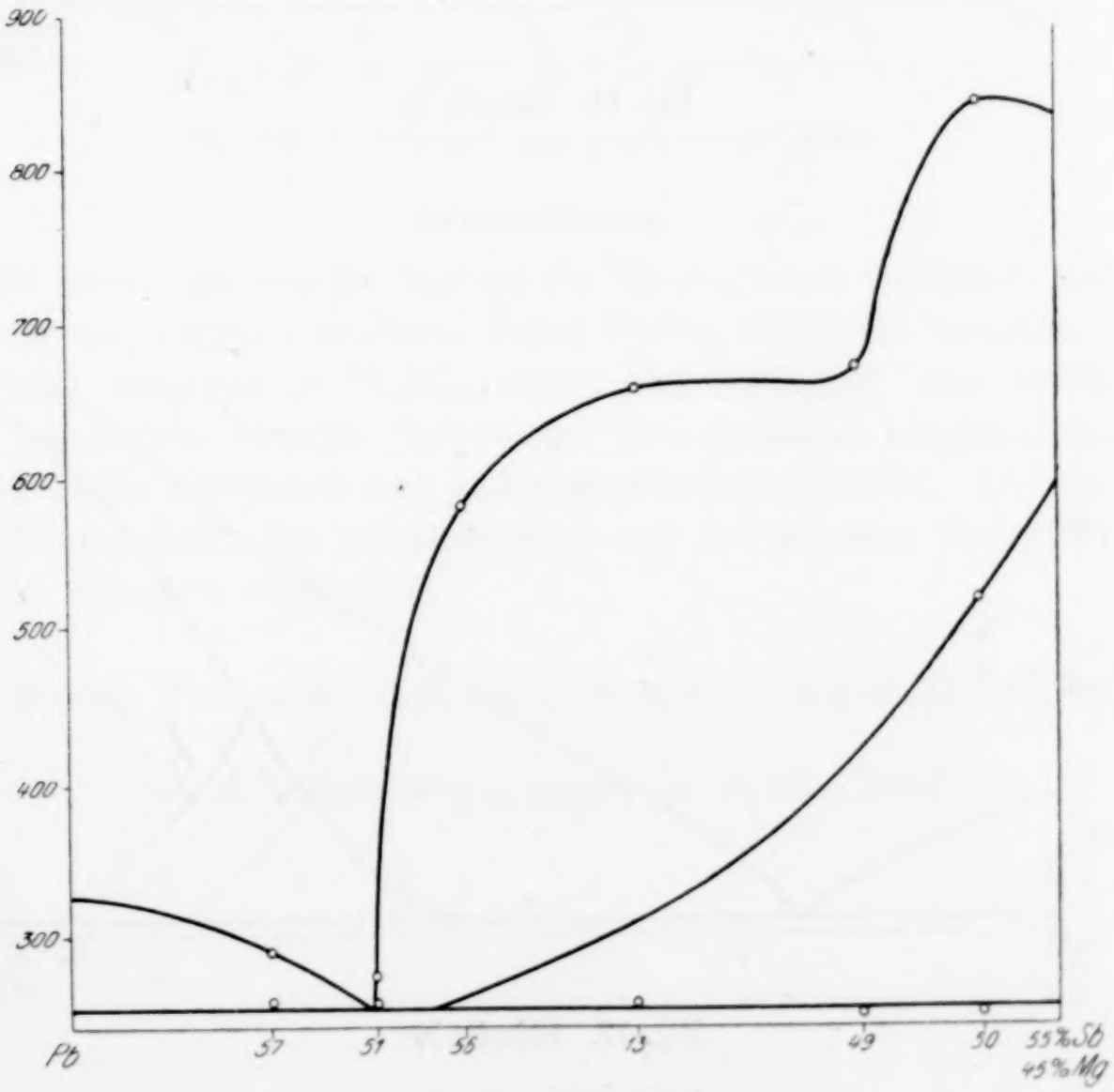


Fig. 10. Schnitt K

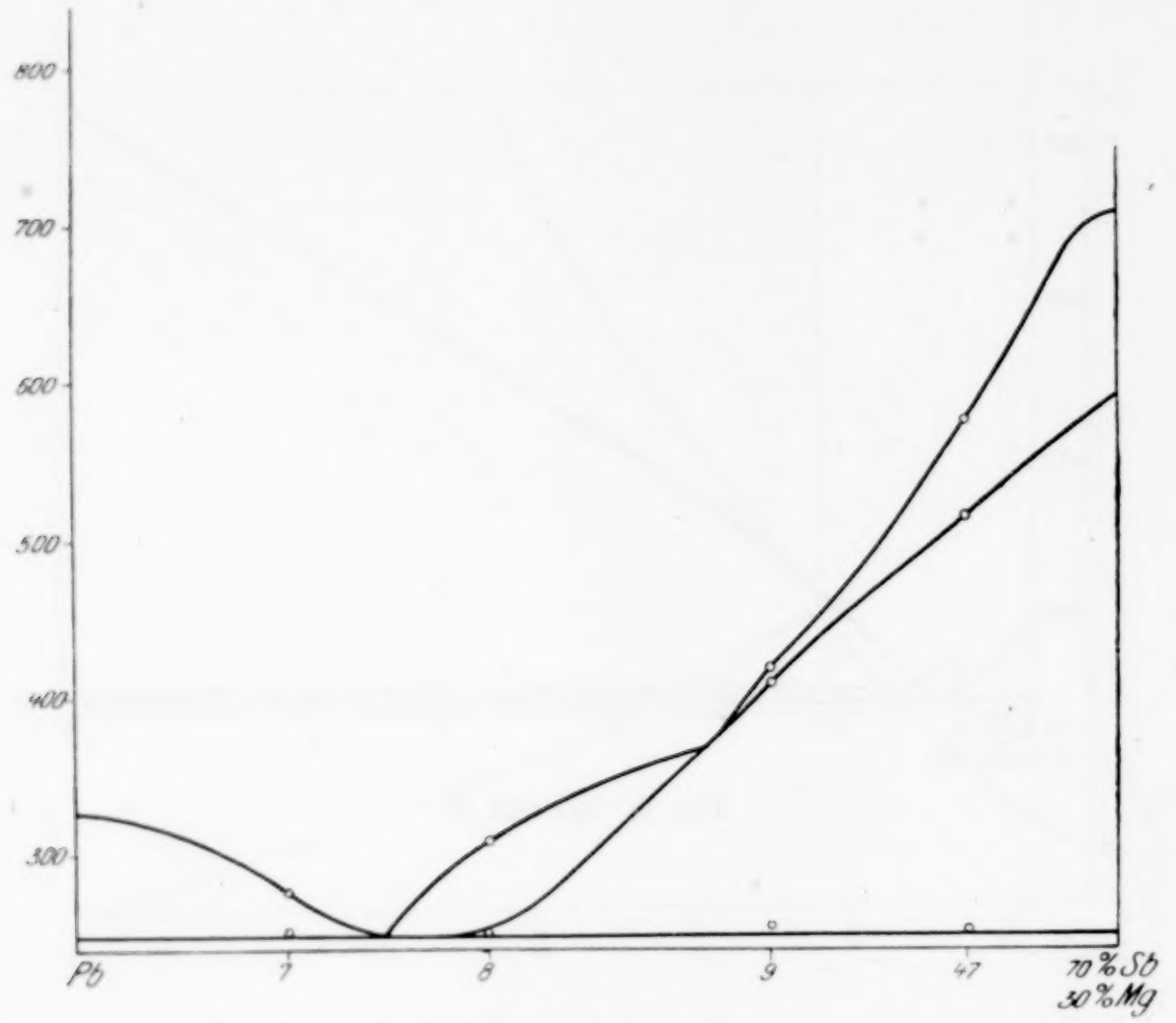


Fig. 11. Schnitt M

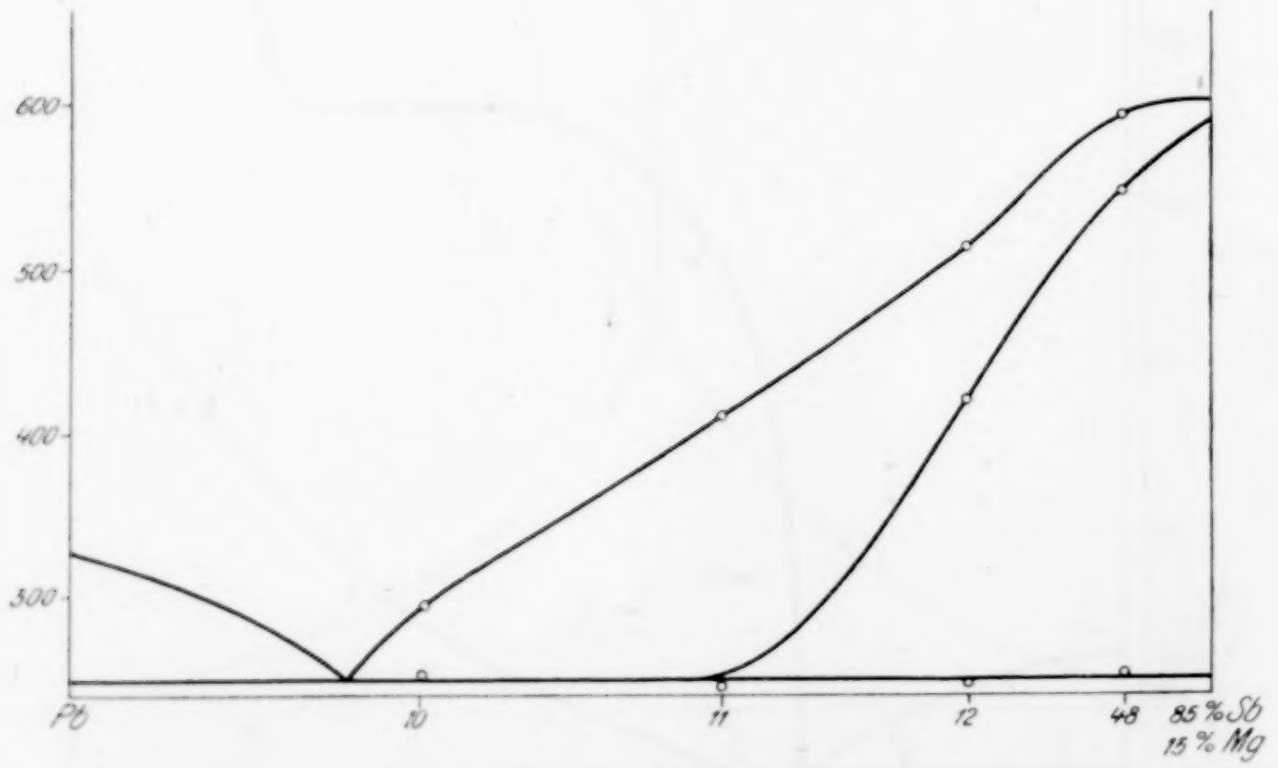


Fig. 12. Schnitt N

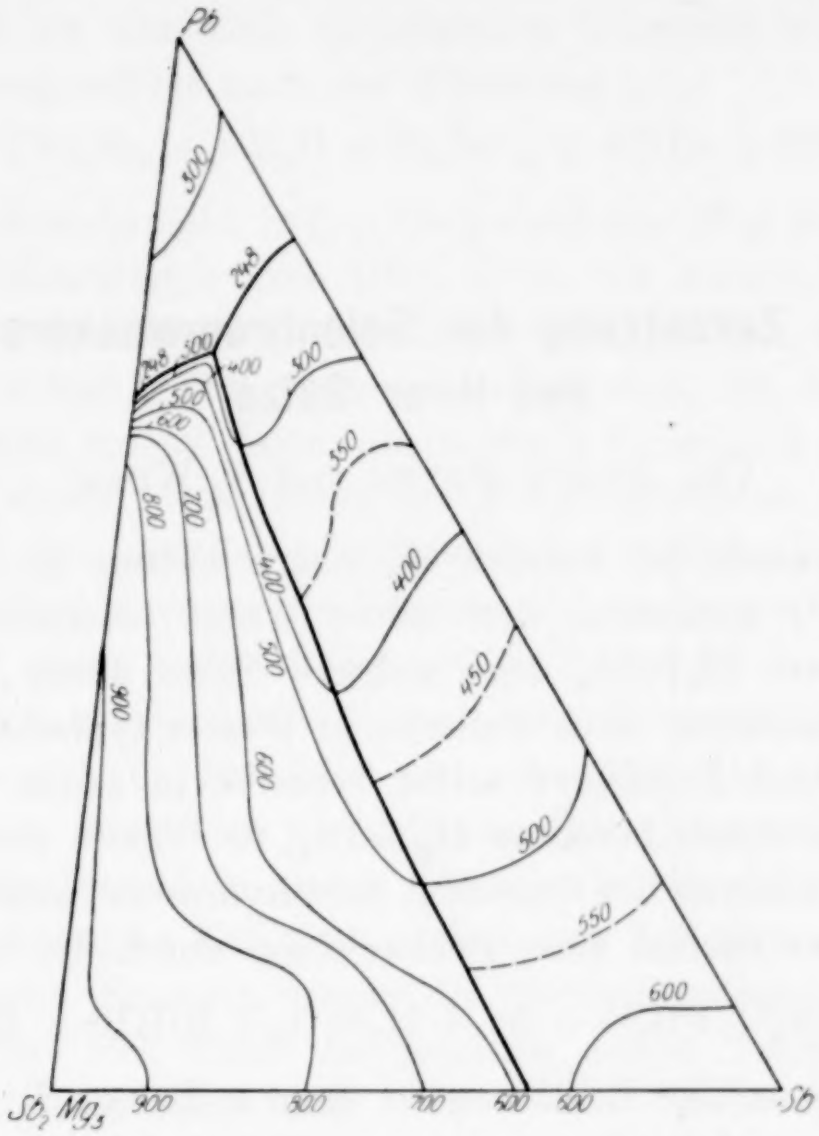


Fig. 13. Isothermen und eutektische Linien

Zusammenfassung

Es wurde das ternäre System Pb–Sb–Mg einer teilweisen Untersuchung unterzogen; die feste Phase $PbMg_2$ ist neben Antimon unbeständig, hingegen ist Sb_2Mg_3 neben Blei beständig. Das sich hiernach ergebende ternäre Teilsystem Blei–Antimon–Magnesiumantimonid wurde thermisch und mikrographisch untersucht. Die Lagen und Temperaturen des pseudobinären und des ternären Eutektikums sind in Tabelle 4 angegeben.

Wien, *Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1930.

Über die Zersetzung der Selenbromwasserstoffsäure und ihrer Salze

Von Julius Meyer und V. Wurm

Im Gegensatz zu anderen Forschern hatten A. Gutbier und F. Engeroff[1]) gefunden, daß selbst frisch bereitete Selenbromwasserstoffsäure H_2SeBr_6 und mehrere Salze dieser Säure sofort nach der Herstellung beim Auflösen in Wasser typische Selenhydrosole geben, und Engeroff selbst schreibt in seiner Dissertation, daß sich „das frisch bereitete $H_2[SeBr_6]$ in Wasser stets leicht und restlos unter Bildung des typischen Selenhydrosols" auflöse. Gutbier und Engeroff suchen diese Beobachtung durch die Gleichung

$$2H_2SeBr_6 + 5H_2O = Se + H_2SeO_3 + 10HBr + 2HOBr.$$

Diese eigenartige Erklärung ist dann z. B. von R. Zsigmondy[2]) übernommen worden. Der eine von uns[3]) hat sich jedoch gegen eine solche eigenartige Deutung gewandt, weil unterbromige Säure wegen ihrer sehr stark oxydierenden Wirkung weder neben Bromwasserstoff noch neben elementarem Selen bestehen kann. Im folgenden bringen wir die experimentellen Belege für die Unrichtigkeit der Gutbier-Engeroff'schen Beobachtungen und Erklärungen.

1. Diselendibromid Se_2Br_2, hergestellt durch Versetzen von 20 g gereinigtem Selen unter 50 cm³ Schwefelkohlenstoff mit 20 g Brom als schwere, fast schwarze Flüssigkeit, in sehr dünnen Schichten rubinrot, gibt an der Luft rasch Brom ab. Zuerst scheidet sich dabei rotes Selen ab, das dann in graues Selen übergeht. Durch Erhitzen wird die Bromabspaltung beschleunigt. Schüttelt man ein Tröpfchen Se_2Br_2 mit viel Wasser, so bildet sich eine Lösung von rotem, kolloidalem Selen. Diese Kolloidbildung ist für frisches und auch für

---

[1]) A. Gutbier u. F. Engeroff, Z. anorg. Chem. **89** (1914), 307; Koll.-Ztschr. **15** (1914), 193.

[2]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl. (1920), S. 208.

[3]) Jul. Meyer in Abegg-Auerbach, Handbuch d. anorg. Chem. Bd. IV, 1 (1927), S. 726.

längere Zeit an der Luft gestandenes Dibromid charakteristisch. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

$$2\,Se_2Br_2 + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + 4\,HBr + 3\,Se.$$

2. Selentetrabromid $SeBr_4$, hergestellt aus 20 g Se unter 50 cm^3 CS_2 durch Hinzufügen von 100 g Brom als ockergelbes, schweres Pulver, wurde im Luftstrom von überschüssigem Brom und Schwefelkohlenstoff befreit. Das trockene Pulver zieht an der Luft rasch Wasser an und spaltet Brom ab, weshalb es sorgfältig verschlossen aufbewahrt wurde. Das Innere des Präparatenglases war über dem Tetrabromid stets deutlich mit Bromdampf gefüllt. Beim Liegen an der Luft wurde das ockergelbe Tetrabromid nach einer halben Stunde mattrot und dann violettstichig. Nach 2 Stunden nahm es braune Farbe an und wurde feucht, indem sich Dibromid gebildet hatte. Auch zeigte sich in der Nähe ein schwacher Brombeschlag. Am nächsten Tage hatte sich elementares Selen abgeschieden. Wurde über das Tetrabromid in einem Glasrohr trockene Luft geleitet, so konnte in vorgelegter Kalilauge nach kurzer Zeit Brom nachgewiesen werden. Durch Erhitzen wurde die Bromabspaltung beschleunigt. In Wasser löst sich frisch dargestelltes, reines Tetrabromid völlig klar mit hellgelber Farbe auf:

$$SeBr_4 + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + 4\,HBr.$$

Auch reines, sorgfältig verschlossen aufbewahrtes $SeBr_4$ gab selbst nach sechswöchigem Aufbewahren eine klare Lösung. Hingegen löste sich Tetrabromid, das durch Liegen an offener Luft Brom verloren hatte, schon nach 10 Minuten langem Liegen unter Bildung einer rosagefärbten Lösung von kolloidem Selen, und die Abscheidung von Selen wird um so stärker, je länger das Tetrabromid mit der Luft in Berührung war.

Selentetrabromid ist also unbeständig und geht an der Luft zuerst in Diselendibromid und dann in elementares Selen über. In konzentriertem Bromwasserstoff löst sich das Tetrabromid mit brauner Farbe klar auf. Beim starken Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung hellgelb, bleibt aber selbst nach zehntägigem Stehen an der Luft völlig klar, während Engeroff beim Verdünnen seiner bromwasserstoffsauren Lösungen eine Abscheidung von kolloidalem Selen beobachtet hat. Die Erklärung liegt darin, daß Engeroff kein reines, sondern dibromidhaltiges Tetrabromid in Händen gehabt hat.

3. Selenbromwasserstoffsäure H_2SeBr_6 wurde hergestellt, indem 10 g reines Selen in 25 g konz. Bromwasserstoffsäure suspendiert

und allmählich in einer Eis-Kochsalzmischung mit 50 g Brom versetzt wurden. Das Selen ging in Lösung und gegen Ende der Reaktion schieden sich dunkelrote, große Kristalle von Selenbromwasserstoffsäure aus der klaren Lösung aus. Nach längerem Stehen in der Kälte wurden die Kristalle auf einen Büchnertrichter abgesaugt, durch einen Luftstrom vom überschüssigen Brom befreit und in einer Glasstöpselflasche aufbewahrt.

Die frisch hergestellten Kristalle der Selenbromwasserstoffsäure lösen sich leicht und völlig klar in Wasser auf, ohne die geringsten Spuren von kolloidalem Selen aufzuweisen, so daß die Engeroff-Gutbier'schen Angaben auch hier nicht zutreffen. Die klare, hellgelbe Lösung wurde im Verlaufe einiger Stunden farblos, was auch durch Zusatz geringer Mengen schwacher Reduktionsmittel bewirkt werden konnte und wohl auf die Anwesenheit kleiner Mengen freien Broms zurückzuführen ist. Reine Selenbromwasserstoffsäure zerfällt also in Wasser vollständig nach der Gleichung

$$H_2SeBr_6 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 6HBr.$$

Ebenso klar und vollständig löst sich auch das sorgfältig verschlossene Präparat auf, selbst wenn es 4 und 6 Wochen gestanden hat. Leitet man durch die klare Lösung mehrere Stunden hindurch, so zeigt sich nicht die geringste Zersetzung und Abscheidung von kolloidalem Selen, desgleichen nicht, wenn die Lösungen mehrere Wochen offen an der Luft gestanden haben.

Läßt man aber die Selenbromwasserstoffkristalle offen an der Luft liegen, so spalten sie deutlich Brom ab, werden feucht, braun und schmierig. Nach mehreren Tagen haben sie das Aussehen von Selentetrabromid, das dann in Dibromid und schließlich in elementares Selen übergeht. Löste man Kristalle von Selenbromwasserstoff, die drei Stunden an freier Luft gelegen haben, in Wasser auf, so trat eine schwache Färbung durch kolloidales Selen auf. Je länger die Selenbromwasserstoffsäure der Einwirkung der freien Luft ausgesetzt worden war, desto intensiver war die Selenausscheidung.

Im Gegensatz zu Engeroff und Gutbier kommen wir also zu dem Ergebnis, daß sich reine, frisch hergestellte Selenbromwasserstoffsäure klar und ohne Zersetzung in Wasser auflöst. Tritt aber beim Auflösen eine Färbung durch kolloidales Selen auf, so ist das ein untrügliches Zeichen, daß die Selenbromwasserstoffsäure Brom abgespalten hat und Diselendibromid Se_2Br_2 enthält.

4. Kaliumhexabromoselenat K_2SeBr_6 wurde aus der bromwasserstoffsauren Lösung unserer reinen Selenbromwasserstoffsäure

durch Zusatz von 33%iger Kaliumbromidlösung und durch langsames Eindampfen gewonnen. Die erhaltenen Kristalle waren prachtvoll granatrot mit bläulich-metallischem Schimmer. Zwecks Reinigung durch Umkristallisieren wurden die Kristalle mit der Mutterlauge erhitzt, durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure in Lösung gebracht, worauf das Filtrat sich selbst überlassen wurde. Dabei schieden sich zuerst wieder sehr große, tiefrote Kristalle des gewünschten Salzes ab; aber dann trat plötzlich weißes Kaliumbromid auf und überzog die am Boden liegenden roten Kristalle mit einer dünnen, weißen Schicht. Auf Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure ging das Kaliumbromid wieder in Lösung; dafür fiel aus der dunkelroten Lösung plötzlich in großen Mengen ein leuchtend zinnoberrotes, mikrokristallinisches Salz aus, das zuerst für ein neues Produkt gehalten wurde, sich aber auf Grund der Analyse als das übliche Kaliumhexabromselenat erwies. Nachträglich konnte auch bei den großen Kristallen in sehr feingepulvertem Zustande die gleiche hellrote, etwas gelbstichige Farbe und unter dem Mikroskop die gleiche Struktur festgestellt werden. Beim Liegen der trockenen Kristalle an der Luft wurden die Kristalle nach 10 Tagen matt und zeigten einen geringen Fortgang von Brom. Nach und nach wurden die kleinen Kristalle völlig umgewandelt und zu Kaliumbromid abgebaut, das durch etwas Brom gelb gefärbt war. Bei 60° geht die Bromabspaltung rascher vor sich, bei 100° geht sogar Diselendibromid fort, das kondensiert und als solches nachgewiesen werden konnte. Das reine Kaliumhexabromselenat löst sich in Wasser farblos und ohne jede Zersetzung auf. Das Kaliumsalz, welches mehrere Wochen an der Luft gelegen hatte, hinterließ etwas Selen in grauer metallischer Form, bildete aber keine kolloidale Selenlösung. Das auf 100° und höher erhitzte Salz löst sich ebenfalls klar auf, da das gesamte Selen als Diselendibromid fortgegangen und nur reines Kaliumbromid zurückgeblieben ist.

5. Ammoniumhexabromoselenat $(NH_4)_2SeBr_6$ wurde in gleicher Weise wie das Kaliumsalz hergestellt und sieht diesem täuschend ähnlich. Die prachtvoll rubinroten Kristalle sind luftbeständig und zeigten auch nach wochenlangem Liegen an offener Luft keine Spur von Zersetzung. Bei 70° geht Brom in merklichen Mengen fort und bei 130—140° destilliert auch das Selen als Di- oder als Tetrabromid fort, so daß reines Ammoniumbromid zurückbleibt. In Wasser löst sich das frische, reine Ammoniumsalz völlig klar ohne Abscheidung von kolloidalem Selen auf. Bemerkenswert ist, daß die großen

dunkelroten Kristalle bei der Berührung mit Wasser plötzlich in kleine gelbstichige Kristalle zerfallen, die dann immer weiter zerfallen, bis endlich vollständige Auflösung eintritt. Die wäßrigen Lösungen sind luftbeständig. In konzentrierter Bromwasserstoffsäure löst sich das Ammoniumsalz zwar langsam, aber doch reichlich auf. Beim Verdünnen dieser Lösungen tritt, entgegen den Angaben ENGEROFF's, keine Bildung von kolloidalem Selen auf. Erhitzt man aber diese bromwasserstoffsauren Lösungen längere Zeit, so scheint eine sehr geringe Menge von kolloidalem Selen aufzutreten, was sich leicht durch die schon wiederholt erwähnte Zersetzung der freien Selenbromwasserstoffsäure und des Selentetrabromids erklären läßt.

6. Die Natrium- und Lithiumsalze der Selenbromwasserstoffsäure konnten in Übereinstimmung mit früheren Angaben anderer Forscher aus der wäßrigen Lösung nicht isoliert werden.

Zusammenfassung

Reine Selenbromwasserstoffsäure H_2SeBr_6 löst sich in Wasser klar und ohne Zersetzung auf. Die von GUTBIER und ENGEROFF beobachtete Bildung von kolloidalem Selen ist auf die leichte Zersetzlichkeit der Selenbromwasserstoffsäure in Diselendibromid zurückzuführen. Die Salze der Selenbromwasserstoffsäure sind ebenfalls ohne Abscheidung von Selen in Wasser löslich, spalten aber an der Luft, vor allem bei höheren Temperaturen, ebenfalls Brom ab, und können dann Lösungen von kolloidalem Selen liefern.

Breslau, *Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1930.

Über die Oxydation des Phosphors durch Sauerstoff

Von J. Tausz und H. Görlacher

Mit 9 Figuren im Text

I. Problemstellung

Die Vorgänge bei der Oxydation bzw. dem Leuchten des Phosphors sind schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, ohne daß man bis jetzt eine eindeutige Erklärung dieser Vorgänge hätte geben können. Insbesondere konnte das eigenartige Verhalten des *P* in reinem Sauerstoff bei Atmosphärendruck, in Luft bei Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung oder bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe nicht zu leuchten, bis jetzt nicht erklärt werden. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe die Oxydation des P in reinem Sauerstoff, den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Oxydation des P in Luft und die Verhinderung des Leuchtens durch reaktionshemmende Stoffe zu studieren.

1. Einfluß der Feuchtigkeit auf die Oxydation des P in Sauerstoff

Die Ergebnisse von Jungfleisch[1]) und Centnerszwer[2]) über die Oxydation des P in reinem Sauerstoff weichen voneinander ab. Wir studierten deshalb den Einfluß des Wasserdampfes auf die P-Oxydation. Bekannt ist, daß Wasser eine verhindernde Wirkung auf die Oxydation des P ausübt. Nach Russell[3]) bildet sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine schützende Wasserschicht. E. Gilchrist[4]) kam zu dem Schluß, daß Spuren von Wasserdampf notwendig seien, um die Oxydation einzuleiten; größere Mengen hemmen sie jedoch. Die anderen Forscher legten diesem Faktor überhaupt kein Gewicht zu. So verwendete Centnerszwer[5]) reinen elektrolytischen Sauerstoff, der sicherlich stets Feuchtigkeit enthielt. Nach unseren Ver-

[1]) E. Jungfleisch, Compt. rend. **140** (1905), 444.
[2]) M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **85** (1913), 99.
[3]) E. J. Russell, Journ. chem. Soc. **83** (1903), 1263.
[4]) E. Gilchrist, Proc. Roy. Soc. Edinb. **43** (1922/23), 197.
[5]) M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **85** (1913), 99.

suchen kommt der P selbst bei tagelangem Durchleiten des Sauerstoffs niemals zum Leuchten. Hiermit scheinen die Versuche Jungfleisch's widerlegt, daß in reinem Sauerstoff eine lichtlose Oxydation des P zu Trioxyd stattfinde, dessen Formel nach Thorpe und Tutton[1]) P_4O_6 lautet. Jedoch spricht Centnerszwer[2]) im Laufe seiner Arbeit von einem Versuch, der auch mit reinem Sauerstoff ausgeführt war, bei dem aber die verdampfte P-Menge das 20fache gegenüber den anderen Versuchen betrug. Er vermutete, daß hierbei starke Oxydation auftrat.

a) Ergebnisse der Versuche der P-Oxydation in feuchtem Sauerstoff: Beim Überleiten von feuchtem Sauerstoff über feuchten P war eine Hemmung der P-Oxydation festzustellen (Tab. 4). Als scharfes Reagens hierauf wurden von uns Ionisationsmessungen vorgenommen. Die Stärke des Ionisationsstromes ist ein Maß für die Größe der Oxydation. In feuchtem Sauerstoff war keine Steigerung der Ionisation gegenüber der Luft zu bemerken. Als zweites Reagens wurde eine neutrale Lösung von Methylorange verwendet, die im Falle einer Oxydation eine deutliche, durch Säurebildung der P-Oxyde verursachte Rosafärbung zu erkennen gab. Im Falle des feuchten Sauerstoffs war selbst nach 10stündigem Durchleiten des Gases keine Verfärbung des Indikators zu bemerken. Auch wurde der P-Dampf im Gegensatz zu dem seiner Oxyde nicht in Kalilauge aufgenommen (vgl. S. 108). Bei Verwendung inerter Gase, Stickstoff und Wasserstoff, bei denen eine Oxydation ausgeschlossen ist, an Stelle des Sauerstoffs, erhielten wir dieselben Ergebnisse wie bei feuchtem Sauerstoff. Es findet, wie schon Centnerszwer feststellte, Verdampfung des P statt. Beim Einleiten des mit P in Berührung gewesenen Sauerstoffgases in konz. Salpetersäure konnte infolge Oxydation des P-Dampfes P-Säure nachgewiesen werden. Auch das Leuchten des Gases bei Zutritt von Luft spricht für das Vorhandensein von P-Dampf. — Wichtig ist, daß gleichzeitig Wasserstoffperoxyd mittels Titanschwefelsäure nachgewiesen werden konnte (vgl. S. 97 u. 98).

b) Ergebnisse der Versuche der P-Oxydation in trockenem Sauerstoff: Centnerszwer fand bei seinen Verdampfungsversuchen in reinem Sauerstoff bei einem Versuche ein von den normalen Werten stark abweichendes Ergebnis, das auf die Anwendung von trockenem Sauerstoff zurückzuführen ist. Das von ihm beobachtete Auftreten weißer Nebel läßt auf Oxydation schließen.

[1]) T. E. Thorpe u. A. E. Tutton, Journ. chem. Soc. **57** (1890), 545.
[2]) M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **85** (1913), 104.

Unsere Versuche (Tab. 6) ergaben: Durch stundenlanges Überleiten von trockenem Sauerstoff über feuchten P nimmt der Wassergehalt des P langsam ab. Es wurde eine ständige Zunahme der Ionisation mit dem Grade der Trockenheit gefunden. In den ersten 75 Min. stieg sie nur langsam an, dann begann eine viel raschere Zunahme. Zuletzt traten weiße Nebel auf. In trockenem Sauerstoff, bei Verwendung von trockenem P findet Oxydation sowie Nebelbildung statt. Dagegen ist Leuchten des P nicht zu bemerken. — Wasserstoffperoxyd konnte natürlich nicht gefunden werden. Ein weiterer Versuch, der uns gleichzeitig über die Oxydationsstufe Aufschluß gibt, wurde in Anlehnung an die WEISER-GARRISON'schen Versuche[1]) ausgeführt (vgl. S. 110).

Theorie der P-Oxydation in reinem Sauerstoff: Die Fragen, die uns am meisten interessieren, sind die nach dem Grund der Oxydationshemmung in feuchtem Sauerstoff und andererseits nach der Ursache, warum in trockenem Oxydation bis zum Trioxyd stattfindet. WEISER und GARRISON[1]) erklären: Bei hoher Sauerstoffkonzentration und Zimmertemperatur findet die Oxydationsreaktion schneller statt als der P verdampfen kann. Deshalb gehe die Oxydation auf der P-Oberfläche vor sich, um die herum sich eine schützende Oxydschicht bildet. Bei Erniedrigung des Drucks oder bei Steigerung der Temperatur reiße der gebildete Film, und die Oxydation zu Pentoxyd könne beginnen. Unsere Versuche widerlegten jedoch die Annahme der Filmbildung (vgl. S. 117). Wir legen vielmehr die Annahme zugrunde, daß die Oxydation durch Entstehen von atomarem Sauerstoff autokatalytisch beschleunigt wird. Die Entstehung dieses Stoffes, dessen Bildung pro Mol 162 Cal[2]) erfordert, können wir uns aus dem energieliefernden Vorgang der Oxydation des P erklären. Diese Reaktion muß eingeleitet werden durch eine minimale Menge aktiven Sauerstoffs. Ist sie einmal im Gang, so wird hierbei genügend Energie geliefert zur weiteren Sauerstoffspaltung, so daß eine Art Reaktionskette vorliegt. Durch Wegnahme des vermittelnden Gliedes dieser Kette, des Sauerstoffatoms, kann das Fortschreiten der Oxydation unterbunden werden. Es kann, wie wir aus unseren Versuchen schließen, sowohl durch Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoffperoxyd, als auch durch Sauerstoff unter Ozonbildung entzogen werden. Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd in feuchtem Sauerstoff konnte, wie bereits erwähnt, von uns tatsächlich experimentell

[1]) H. B. WEISER u. A. GARRISON, Journ. phys. Chem. **25** (1921), 473.
[2]) R. T. BIRGE u. H. SPONER, Phys. Rev. (2) **28** (1926), 259.

nachgewiesen werden. Daß Ozon bei der P-Oxydation entsteht, ist bekannt. — Wir nehmen also an, daß der Wasserdampf den atomaren Sauerstoff unter Wasserstoffperoxydbildung abfängt, so daß die Oxydation des P gehemmt werden kann, während in trockenem Medium aus dem gebildeten atomaren Sauerstoff Ozon entsteht, wodurch die Oxydation zu Trioxyd — wahrscheinlich in direkter Reaktion — begünstigt wird.

2. P-oxydation in Luft

a) Einfluß des Druckes: Wir bestimmten den Druck, der notwendig ist, um das Leuchten des P in Luft zu verhindern (Leuchtdruck). Übereinstimmend mit unserer Theorie wurden in trockener Luft Leuchtdrucke gefunden, die stets höher lagen als in feuchter. Wir erklären dies so, daß infolge Wegfalls der Acceptorwirkung des Wasserdampfes der atomare Sauerstoff in geringerem Maße abgefangen wird. — Als Leuchtdruck in feuchter Luft fanden wir bei 20,0° C einen mittleren Wert von 1195 mm Hg (vgl. S. 110). Auch wurden die Leuchtdrucke in anderen Sauerstoff–Stickstoffmischungen bestimmt und aus ihnen die Partialdrucke des Sauerstoffs berechnet (vgl. Fig. 4). Aus diesen Werten ersehen wir eine reaktionshemmende Wirkung des Stickstoffs in bezug auf den Partialdruck des Sauerstoffs. Dieses Ergebnis stimmt mit den Versuchen Centnerszwer's überein. Um über die Wirkungsweise des Stickstoffs Klarheit zu erhalten, wurden die Leuchtdrucke von Sauerstoff–Argonmischungen bestimmt (vgl. Fig. 4). Die Werte der beiden Versuche stimmen überein. Da chemische Anhaltspunkte für die Acceptorwirkung des Stickstoffs gegenüber atomarem Sauerstoff nicht gegeben sind, bleibt nichts übrig, als anzunehmen, daß Stickstoff die Vereinigung der Sauerstoffatome zu Molekülen in irgendeiner Weise begünstigt.

b) Einfluß der Temperatur: Als Mittelwert des erstmaligen Aufleuchtens wurde 7,8° C ermittelt. Ein zweites und bei einigen Versuchen ein drittes Aufleuchten wurde beobachtet (vgl. Tab. 7). Zwischen jedem Aufleuchten lag eine Zone vollkommenen Erlöschens. Diese Erscheinung des intermittierenden Leuchtens erhalten wir immer dann, wenn wir uns langsam, von oben oder unten, durch Temperatur- oder Druckänderung, durch Zuführen oder Wegnehmen reaktionshemmender Stoffe der Zone des Aufleuchtens bzw. des Erlöschens nähern. Geringe Temperatur- oder Druckschwankungen werden der Grund dieser Erscheinung sein. — Das Aufleuchten beginnt an der Glaswandung und pflanzt sich zonenweise durchs ganze Gefäß fort.

c) Ionisationsmessungen: Ionisationsmessungen in nichtströmendem Gase zeigten eine Zunahme der Ionisation mit der Einwirkungszeit (vgl. Tab. 8). Mit der einmal begonnenen Oxydation ist eine Temperatursteigerung verbunden, die die Größe der Ionisation erheblich steigert. Die Versuchsreihe mit strömenden Gasen führten zu besseren Ergebnissen. Wir fanden, wie wir nach unseren Überlegungen erwarteten, starke Abhängigkeit der Ionisation von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, der Temperatur und der P-Oberfläche. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit fanden wir Ansteigen der Ionisation (vgl. Fig. 5). Die Ursache ist darin zu finden, daß die Oxydationszone, die sich bei ruhendem Gase in der Gasphase um den P ausbildet, durch den Gasstrom vom P weg zur Ionisationskammer geführt wird. Je näher sie der Ionisationskammer ist, um so größer ist die meßbare Ionenzahl. Nach dem Erreichen eines Maximums kehrt sich die Erscheinung um. Im Maximum der Ionisation liegt die Oxydationszone innerhalb der Ionisationskammer. Bei noch größerer Gasgeschwindigkeit verschiebt sie sich hinter sie. Übrigens ist der Bereich der Oxydation, sowohl vor als auch in und hinter der Kammer deutlich als helle Flamme erkennbar. Außerdem ist die Ionisation von der Temperatur und der P-Oberfläche abhängig. Mit steigender Temperatur steigt die Ionisation (vgl. Fig. 6). Mit wachsender Oberfläche des P steigt sie bis zu einem Maximum, von dem an sie konstant bleibt (vgl. Fig. 7). Von hier ab haben wir mit P-Dampf gesättigte Gase. Deshalb wurden zu allen Versuchen mindestens 40—50 cm^2 P-Oberfläche verwendet. — Vergleichen wir die Ionisationswerte, die mit Sauerstoff bei ein und derselben Strömungsgeschwindigkeit, P-Oberfläche und Temperatur erhalten wurden mit den entsprechenden Werten in Luft, so finden wir im ersten Falle eine weit höhere Zahl, nämlich als Mittelwert $5{,}75 \cdot 10^{-2}$ el. Einh., während wir für Luft $7{,}88 \cdot 10^{-3}$ fanden (vgl. Tab. 5 und Fig. 5). Dies rechtfertigt die Annahme verschiedener Forscher, die d erste Oxydationsstufe, die Trioxydstufe, als die ionenbildende ansehe

3. Oxydation des P bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe

Die Entfernung des dissoziierten Sauerstoffs, der die Oxydation des P beschleunigt, kann auch durch Gifte, also reaktionshemmende Stoffe, geschehen. Diese erniedrigen, dem Sauerstoff bzw. der Luft in bestimmter Menge zugesetzt, den Leuchtdruck in einer für jeden Stoff ganz spezifischen Weise. Schwefeldioxyd, Benzol, Cyclohexan, Acetylen, Methylcyclohexan, Äthylen, Propylen, Cyclohexen, Isopren

und Eisenkarbonyl kamen zur Verwendung (vgl. Fig. 8). Auch P-Wasserstoff zeigt reaktionshemmende Wirkung (vgl. S. 114ff). Wir bestimmten die Leuchtdrucke dieser Stoffe in Sauerstoff und in Luft bei 20,0° C. Der Wassergehalt war stets konstant (Sättigungsdruck). Der Temperaturkoeffizient wurde durch Bestimmung einer 5%igen Benzol–Sauerstoffmischung ermittelt (vgl. Tab. 10). Die Leuchtdrucke nehmen mit der Temperatur stark zu. Die Kurve entspricht keiner linearen Funktion, wie JOUBERT[1]) und CENTNERSZWER[2]) es ermittelten, vielmehr ist die Abweichung von einer Geraden derselben Größenordnung wie beim Temperaturkoeffizienten in Sauerstoff und Luft (vgl. Fig. 3).

a) Leuchtdrucke in Mischungen von Sauerstoff mit reaktionshemmenden Stoffen (vgl. Fig. 8): Dem Beispiele von JOUBERT und CENTNERSZWER folgend wurden die aus den experimentellen Werten berechneten Partialdrucke des Sauerstoffs in ihrer Abhängigkeit vom Prozentgehalt des reaktionshemmenden Stoffes graphisch dargestellt. Die ganze Kurvenreihe zeigt einen Ausgangspunkt, der einem $y = 588$ und einem $x = 0$ entspricht und sich mit dem Leuchtdruck in reinem Sauerstoff deckt. Von diesem Punkte gehen alle Kurven aus und zwar konvex nach unten, die einen stärker, die anderen weniger stark gekrümmt, je nach der Größe der Beeinflussung der Gifte.

Theorie der Hemmung der P-Oxydation durch Gifte: Mit der Frage der Reaktionshemmung der P-Oxydation durch Gifte hat man sich schon früher beschäftigt. SCHÖNBEIN[3]) und CHAPPUIS[4]) erklärten sie als eine Folge der ozonzerstörenden Wirkung der Gifte. CENTNERSZWER[5]) fand eine Verdampfung des P auch bei Anwesenheit dieser Stoffe. WEISER und GARRISON[6]) nahmen eine Oberflächenvergiftung an. GILCHRIST[7]) glaubte, daß die verhindernde Wirkung, die gewisse Dämpfe auf die P-Oxydation haben, nicht durch ihre ozonzerstörende Eigenschaft bedingt ist. Die Ergebnisse SCHARFF's[8]), die mit denen von WEISER und GARRISON in naher Beziehung stehen, wurden von uns eingehend geprüft. Zu diesem Zwecke wurde ein Versuch ausgeführt, der zeigt, daß die Verhinderung der Reaktion

---

[1]) JOUBERT, Thèses sur la phosphorescence du Phosphore, Paris 1874.

[2]) M. CENTNERSZWER, Z. phys. Chem. **26** (1898), 1.

[3]) C. F. SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. **65** (1845), 69 u. 169; Journ. prakt. Chem. **36** (1845), 246 u. 379.

[4]) J. CHAPPUIS, Bull. Soc. chim. Paris **35** (1881), 419.

[5]) M. CENTNERSZWER, Z. phys. Chem. **85** (1913), 99.

[6]) H. B. WEISER u. A. GARRISON, Journ. phys. Chem. **25** (1921), 473.

[7]) E. GILCHRIST, Proc. Roy. Soc. Edinb. **43** (1922/23), 197.

[8]) E. SCHARFF, Z. phys. Chem. **62** (1908), 179.

nicht an der P-Oberfläche, sondern in der Gasphase eintritt. Es gelang die P-Dämpfe, die durch Überleiten von Luft über P entstehen, vor ihrer Oxydation zu vergiften (vgl. S. 117). Hierdurch ist bewiesen, daß, da die Oxydationszone örtlich vom P zu trennen ist und da die Hemmung der Oxydation dieser Zone gelingt, beide Vorgänge in der Gasphase stattfinden. Auch der umgekehrte Vorgang, das Aufhören der Giftwirkung in der Gasphase, gelang uns. Eine schwach reaktionshemmende Mischung wurde über P geleitet; dieser leuchtete nicht; jedoch, nachdem die Gase mit reiner Luft gemischt worden waren, trat Leuchten im Gasraum an der Berührungsstelle mit Luft auf. Diese beiden Versuche zusammen mit den CENTNERSZWER'schen Verdampfungsversuchen in solchen stark reaktionshemmenden Gasen, die reine P-Verdampfung zeigten, lassen uns schließen, daß eine Oberflächenvergiftung nicht in Betracht kommt. — Ionisationsmessungen zeigten uns, daß bei stark hemmenden Stoffen praktisch gar keine Oxydation eintritt (vgl. Tab. 11). Mit fallender Giftkonzentration fanden wir Ansteigen der Ionisation, also langsamen Beginn der Oxydation. Ob hierbei die lichtlose Trioxydstufe oder in äußerst langsamer Reaktion (ohne Lichtaussendung) die Pentoxydstufe erreicht wird, konnte nicht ermittelt werden. Auch von der Giftstärke eines reaktionshemmenden Stoffes, über die wir im folgenden noch genauer berichten werden, ist die Ionisation abhängig. Je stärker die Leuchtdruckerniedrigung eines Stoffes, eine um so geringere Giftkonzentration ist notwendig, um ein und dieselbe Ionisation zu erhalten.

Die P-Oxydation wird gehemmt, wenn der atomare Sauerstoff mittels reaktionshemmender Stoffe abgefangen wird. Als solche kommen ausschließlich Substanzen in Frage, die wegen ihrer Ungesättigtheit oder ihrer Restvalenzen Abfangen dieses Dissoziationsproduktes gestatten. Je größere Acceptorwirkung nun ein Stoff gegenüber atomarem Sauerstoff besitzt, ein um so stärkeres Gift ist er.

Maß der Beeinflussung der P-Oxydation durch reaktionshemmende Stoffe: Schwefeldioxyd zeigt die geringste hemmende Wirkung; wegen der Zunahme des Leuchtdrucks von 0,9% SO_2 an nimmt es eine Ausnahmestellung ein. Eisenkarbonyl zeigt äußerst starke Giftwirkung (vgl. Fig. 8a und k). — JOUBERT stellte den Leuchtdruck als lineare Funktion der volumprozentigen Konzentration des beigegebenen Stoffes dar durch die Gleichung: $p_x = p_0 - A \cdot x$.

p_x = Partialdruck des Sauerstoffs. p_0 = Leuchtdruck des reinen Sauerstoffs. x = Prozentgehalt des zugemischten Stoffes. A = Leuchtdruckerniedrigung für 1% eines zugemischten Stoffes.

Er wandte diese Gleichung auf N, H, CO_2, CO und NO_2 erfolgreich an. Alle diese Stoffe zeigten nur sehr schwache leuchtdruckerniedrigende Wirkung. Nach unseren Versuchen läßt sich diese Beziehung nicht auf Benzol und Cyclohexan, noch weniger auf die stärker vergiftend wirkenden Stoffe anwenden. — Ebenso war die CENTNERSZWER'sche Gleichung: $p_x = p_0 - A \cdot x + B \cdot x^2$ für unsere Zwecke unbrauchbar. Auch eine andere Gleichung C, die eine logarithmische Funktion darstellt: $p_x = p_0 - A \cdot \log(1 + B\,x)$ hat nur einen sehr beschränkten Anwendungsbereich. Wir stellten folgende empirische Gleichung auf: $p_x\,(x + a) = K$. p_x = Partialdruck des Sauerstoffs in Millimeter Hg. x = volumprozentige Giftkonzentration. a und K = empirische Konstante, von denen $1/K$ die Reaktionsfähigkeit eines jeden Stoffes angibt. Diese Beziehung gilt in dem Teil der Kurve, der uns am meisten interessiert, nämlich in dem der größten Krümmung. Bei sehr hoher und sehr niedriger Giftkonzentration liefert sie keine exakten Werte. Die Kurve nähert sich immer mehr einer Geraden, so daß in diesem Bereich die JOUBERT'sche lineare Gleichung anwendbar ist. Für Schwefeldioxyd gilt die Gleichung in dem verhältnismäßig geringen Bereich von 0,1—0,9% SO_2. Die Ursache der beschränkten Gültigkeit ist die Änderung der Krümmungsrichtung bei dieser Zusammensetzung. Weit größer ist der Anwendungsbereich für Benzol (2—10%), Cyclohexan (1—11), Methylcyclohexan (1—4,5), Acetylen (3—12), Propylen (2—9) und Äthylen (1—15). Dagegen ist bei den stärkeren Giften die Beziehung nur bei sehr niedrigen Konzentrationen gültig, so bei Cyclohexen von 0,03—0,5%, bei Isopren von 0,01—0,1% und bei Eisenkarbonyl von 0,00006—0,0007%. Höhere Konzentrationen folgen genau der JOUBERT'schen Gleichung. — Die Konstante K: K steht mit der Reaktionsfähigkeit eines Stoffes in Beziehung (vgl. Tab. 1). Ihr reziproker Wert ist dieser Größe proportional. Ordnen wir die Stoffe (vgl. Tab. 1) ihrer Reaktionsfähigkeit nach (in bezug

Tabelle 1

Stoffart	a	Mittl. K.	$1/K$
Schwefeldioxyd	23	13520	0,000074
Benzol	21	10805	0,000093
Cyclohexan	20	10107	0,000099
Acetylen	11,3	7017	0,00014
Methylcyclohexan	8,2	4577	0,00022
Äthylen	1,75	1073	0,00093
Propylen	0,35	168	0,0060
Cyclohexen	0,11	58	0,017
Isopren	0,025	20	0,050
Eisencarbonyl	0,0033	1,7	0,59

auf ihre Acceptorwirkung, d. h. Aufnahmefähigkeit für atomaren Sauerstoff), so nimmt $1/K$ an Größe zu.

Die praktische Bedeutung dieser Konstanten liegt darin, daß man durch Leuchtdruckbestimmungen ein binäres Gasgemisch quantitativ bestimmen kann. Ihrer Einfachheit halber ist diese Methode jeder anderen mit Ausnahme der interferometrischen vorzuziehen. Selbst kontinuierlich kann ein Gasgemisch analysiert werden, wenn man ein pipettenförmiges Gefäß, das ein Stück P enthält, verwendet. Ein Manometer erlaubt die Leuchtdrucke abzulesen und aus diesen läßt sich der Prozentgehalt des beigemischten Gases berechnen.

b) Leuchtdrucke in Mischungen von Luft mit reaktionshemmenden Stoffen: Leuchtdrucke (vgl. Fig. 9). Die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Giftkonzentration wurde durch Festlegung der Konstanten bestimmt (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2

Stoffart	a	Mittl. K	$1/K$
Benzol	32	4912	0,00020
Cyclohexan	14	2113	0,00047
Acetylen	4,8	1249	0,00080
Methylcyclohexan	6,2	1023	0,00098
Äthylen	0,66	177	0,0056
Propylen	0,15	26	0,039
Cyclohexen	0,08	9	0,11
Isopren	0,01	2,6	0,39
Eisencarbonyl	0,0019	0,21	4,76

Tab. 2 zeigt Größerwerden von $1/K$ in derselben Reihenfolge wie bei den Sauerstoffversuchen. Die Werte liegen, wie wir auch unseren Überlegungen gemäß erwarteten, durchweg höher als in Tab. 1. Es besteht also keine Proportionalität zwischen den Partialdrucken des Sauerstoffs in beiden Fällen. Vielmehr läßt sich die reaktionshemmende Wirkung des Stickstoffs (vgl. S. 98) auch in der Konstanten erkennen. Jedoch ist uns ein direkter Vergleich der Werte untereinander nicht gelungen.

II. Experimenteller Teil

A. Reinheitsgrad der verwandten Stoffe

a) Luft: Einer Bombe wurde kohlensäurefreie Luft entnommen und durch Kalilauge, Natronkalk, Calciumchlorid, aktive Kohle, nochmals Calciumchlorid und P-Pentoxyd gereinigt. Der Brechungsexponent wurde interferometrisch bestimmt. Mittlerer Wert für die

gelbe Heliumlinie ($\lambda = 0{,}00005876$ cm) = 1,00029319. J. Tausz und G. Hornung[1]) geben als Mittelwert 1,00029313 an.

b) Sauerstoff: Der Sauerstoff wurde in einem Apparat nach Vèzes und Labatut[2]) erzeugt. Durch vier Wochen langes ununterbrochenes Elektrolysieren konnten wir ein Gas von höchstem Reinheitsgrad herstellen. Die Diffusion von Wasserstoff in den Anodenraum war so gut wie ausgeschlossen. Bei den Versuchen (Tab. 5) geschah die Trocknung durch Calciumchlorid und P-Pentoxyd. Der mittlere Brechungsexponent für Heliumlicht betrug 1,00027179. Zu Fig. 8 wurde ein 99,1 %iges Gas gebraucht. (Bestimmung interferometrisch und volumetrisch, Rest Stickstoff). Parallelversuche mit 99,1 und 100,0 %igem Sauerstoff ergaben gute Übereinstimmungen der Leuchtdrucke.

c) Stickstoff: Der Stickstoff[3]) enthielt weniger als 0,01 % Sauerstoff, Spuren von Argon, Neon, Helium und Wasserstoff. Er wurde zur Entfernung des Sauerstoffrestes langsam über glühendes Kupfer geleitet. Sein Brechungsexponent ergab für Heliumlicht einen Mittelwert von 1,00029891.

d) Wasserstoff: Aus elektrolytisch dargestelltem Gas wurden durch erhitztes Palladium die letzten Spuren von Sauerstoff entfernt. Sein mittlerer Brechungsexponent betrug für Heliumlicht 1,00013981.

e) Argon: Das Gas war 99,5 %ig. Rest Stickstoff. Der mittlere Brechungsexponent für Heliumlicht betrug 1,00028257. Der Stickstoffrest wurde bei der Berechnung der Brechungsexponenten korrigiert, obwohl er nur einen Fehler in der vorletzten Stelle um eine Einheit ausmacht.

f) Phosphor: Der käufliche P wurde wie folgt gereinigt: Er wurde unter Bichromatschwefelsäure geschmolzen, die Mischung in einer verschlossenen Flasche gut durchgeschüttelt (dreimal), die Lösung abgegossen und der P mit verdünnter Salpetersäure gewaschen. Der völlig farblose und klare P wurde unter Wasser geschmolzen und mittels Saugpumpe in enge Glasröhren aufgesogen. Damit er längere Zeit farblos erhalten blieb, mußte er unter luftfreiem Wasser im Dunkeln aufbewahrt werden. War vollständig trockener P nötig, so wurde der gereinigte P mit P-Pentoxyd zusammengebracht und einige Zeit evakuiert. Dabei verschwand die Hauptmenge der Feuchtigkeit. Die

---

[1]) J. Tausz u. G. Hornung, Z. techn. Phys. **9** (1927), 338, Jahrg. 8.

[2]) M. Vèzes u. J. Labatut, Z. anorg. Chem. **32** (1902), 464.

[3]) Der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen sind wir für Überlassung von reinem N, H, Ar, O zu Dank verpflichtet.

letzten Wasserreste wurden durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt des P und Abdestillieren im trockenen Stickstoffstrom entfernt.

g) Reaktionshemmende Gase: Das handelsübliche Schwefeldioxyd wurde durch mehrmaliges Verflüssigen in weitgehend reinem Zustande erhalten. Das Acetylen war 99,0%ig; Rest Luft. Maximaler Fehler durch Verunreinigung mit Luft $\pm 0{,}8$; Fehlergrenze der Leuchtdruckbestimmungen $\pm 2\%$. Das Äthylen wurde durch 80%ige Schwefelsäure geleitet. Reinheitsgrad = 97,8%. Rest Luft (ohne Einfluß auf den Leuchtdruck). Das Propylen wurde nach Newth[1]) aus Propylalkohol und P-Säure 99,9%ig hergestellt.

h) Reaktionshemmende Dämpfe von Flüssigkeiten: Thiophenfreies Benzol[2]) wurde durch fünfmaliges Ausfrieren gereinigt. Brechungsexponent = 1,5018 bei 18,8° C. Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclohexen, Isopren wurden in reinster Form von Schering-Kahlbaum, Eisenpentakarbonyl von der I. G. Farbenindustrie geliefert. Ihre Brechungsexponenten wurden bestimmt: Cyclohexan = 1,4275 (18,8° C), Methylcyclohexan = 1,4257 (18,8° C), Cyclohexen = 1,4501 (20,5° C), Isopren = 1,4218 (22,0° C) und Eisenkarbonyl = 1,519 (20,0° C).

B. Versuchsanordnung

1. Leuchtdruckmessungen

Die Leuchtdrucke wurden bei den Vorversuchen nach der Centnerszwer'schen[3]) Anordnung bestimmt, es ergaben sich jedoch Differenzen. Der Fehler ist, daß sich die Gase in der Sperrflüssigkeit lösen können. Versuchsanordnung: Eine 100 cm³ Pipette, in der sich der P befand, wurde mit Gas gefüllt. Als Absperrflüssigkeit diente Wasser. Die Zusammensetzung des Gemisches wurde interferometrisch bestimmt. Das Gefäß wurde in einem Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. (Thermometer in $^1/_{100}{}^0$ C geteilt.) Mit einer Wasserstrahlpumpe wurde das Leuchtdruckgefäß evakuiert. Es erwies sich als vorteilhaft, den Druck in 2 Min. nicht mehr als um 1 mm zu erniedrigen. Der Augenblick des Aufleuchtens ergab den gesuchten Leuchtdruck, der am Manometer abgelesen wurde. Für Leuchtdrucke über Atmosphärendruck wurde mit Wasser ein Überdruck im Leuchtdruckgefäß erzeugt. Durch Druckablassen wurde der Leuchtdruck bestimmt.

---

[1]) G. S. Newth, Journ. chem. Soc. **79** Nr. 2, (1901), 917.

[2]) Von Dipl.-Ing. A. Staab zur Verfügung gestellt.

[3]) M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **26** (1898), 1.

2. Ionisationsmessungen

Den Versuchen früherer Forscher folgend, versuchten wir die Leitfähigkeit der P-Luft zu ermitteln, indem wir den P zwischen zwei geladene Elektroden brachten und mittels eines Elektroskops die Abnahme der Ladung durch die Anwesenheit der Ionen ermittelten (vgl. Fig. 1). In ein Glasrohr *a* von 175 mm Länge und 15 mm l. W. wurden zwei Elektroden *b* und *c* eingebaut, deren eine mit Bernstein isoliert, die andere geerdet wurde. Zwei Hähne *A* und *B* dienten zum Einleiten der Gase. Die Öffnung *C*, die durch einen Glasschliff verschließbar war, bezweckte das Einführen des P *d* zwischen die beiden Cu-Elektroden. Das Gefäß befand sich in einem Thermostaten von 20,0° C. Ein Elster-Geitel-Elektroskop war auf etwa 200 Volt geladen, die in allen Fällen zur Erreichung des Sättigungsstromes ausreichten.

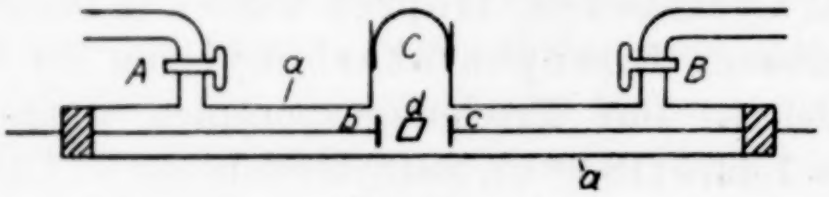


Fig. 1

Aus der Abnahme der Spannung des Elektrometers wurde die Stärke des Ionisationsstromes und die Ionenzahl berechnet. Wir beobachteten die Bewegung der Blättchen mit einem mit Okularmikrometer versehenen Mikroskop. Aus der Geschwindigkeit der Entladung konnte die Ionisation des Gases in relativem Maße bestimmt werden. Ist E die Ladung und V die Spannung des Elektroskops, so ist $E = C \cdot V$, wenn C die Kapazität für die jeweilige Stellung der Blättchen angibt. Da wir die Zeit t maßen, die die Blättchen für ihr Zusammenfallen von einem gegebenen Punkte zu einem zweiten brauchten, so war der Ladungsverlust des Elektroskops während der Zeit t bei jedem Versuch derselbe. Infolgedessen war auch der Mittelwert des Entladungsstromes innerhalb dieser Zeit der Entladungszeit umgekehrt proportional. So werden die Versuche vergleichbar. Neben den Gasen wirkt auch die reine Luft ionisierend. Es wurde deshalb nach jedem Versuch ein Blindversuch mit reiner Luft durchgeführt.

Ionisationsstrom: $i = C\ V/300\ t$ elektrostat. Einheiten.

C = Kapazität der Anordnung. Gefunden = 0,8 cm.

V = Ladungsverlust des Elektroskops während der Versuchszeit t (Mittelwert) = 70 Volt.

Der Ionisationsstrom ist gleich: $i = N\ v\ e$.

N = Anzahl der im Kubikzentimeter Gas erzeugten Ionen.

v = Volumen des Gehäuses.

e = Ladung eines Elektrons = $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten.

Wir können aus i, v und e die Ionenzahl berechnen. Das Volumen zwischen den Elektroden wurde zu etwa 5 cm³ angenommen, wobei der Raum C (Fig. 1) nicht berücksichtigt wurde. Die folgende Versuchsanordnung schaltet diesen Fehler aus.

3. Ionisationsmessungen in strömendem Gase

Für strömende Gase ist der Apparat unbrauchbar, da der Sättigungsstrom nicht erreicht wird. Für diese wurde die Anordnung Fig. 2 verwendet. Die Glaselektroden b und c waren versilbert. Bei a wurde das Gas eingeleitet. Gasraum 118 cm³. Durchmesser der Innenelektrode 12,7 mm, Länge 138 mm. Außenelektrode 29,0 mm und 190 mm. Kapazität 14,6 cm. Temperatur 20,0° C.

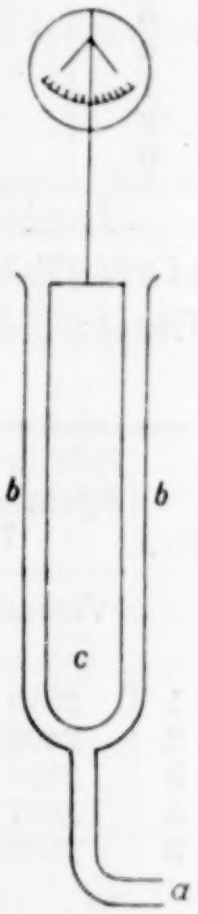


Fig. 2

C. Versuchsgerebnisse

1. Oxydation des P in reinem Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserdampf

Leuchtdrucke bei 20,0° C: Gas = mit Wasserdampf gesättigter elektrolytisch dargestellter reiner Sauerstoff. Feuchter P. Leuchtdrucke in Millimeter Hg: 587, 589, 591, 585, 589, 587. Mittelwert: 588. Bei einem Druck von 588 mm Hg beginnt der P in reinem Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu leuchten. Die Versuche waren auch nach 14tägigem Stehen reproduzierbar.

Temperaturabhängigkeit der Leuchtdrucke (vgl. Fig. 3): Die von JOUBERT[1]) und CENTNERSZWER[2]) aufgestellte lineare Funktion gibt also, wie unsere Versuche zeigen, die Temperaturabhängigkeit der Leuchtdrucke nicht richtig wieder.

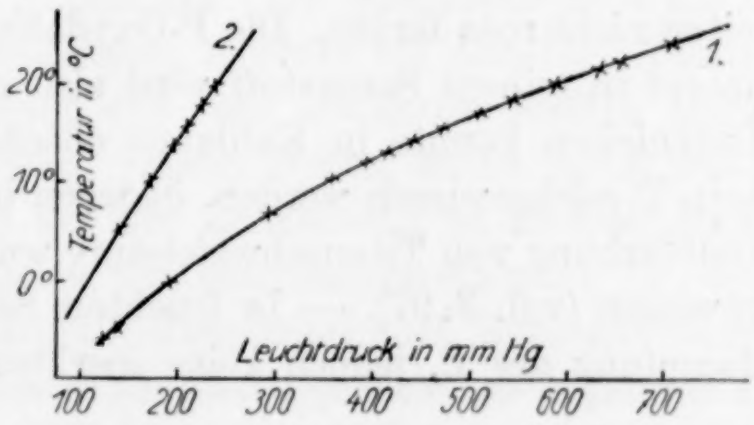


Fig. 3. Temperaturleuchtdruckkurve in reinem Sauerstoff (1), in Luft (ausgedrückt im Partialdruck des Sauerstoffs) (2)

Ionisationsmessungen in ruhendem feuchten Sauerstoff (Tab. 3): Temperatur 27,0° C = Beginn des P-Leuchtens. Versuchsanordnung vgl. S. 106.

[1]) JOUBERT, Thèses sur la phosphorescence du Phosphore. Paris 1874.
[2]) M. CENTNERSZWER, Z. phys. Chem. **26** (1898), 1.

Es wurde eine starke Zunahme der Ionisation und hiermit der Ionenzahl festgestellt.

Tabelle 3

Nr.	Ausführen des Versuchs nach Min.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm³
1	5	71,3	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{6}$
2	10	59,4	3,1	1,5
3	15	51,3	3,6	1,8
4	20	42,9	4,4	2,2
5	25	37,1	5,0	2,5
6	30	31,7	5,9	2,9
7	35	26,8	7,0	3,5
8	40	20,5	9,1	4,5
9	45	19,8	9,4	4,7

Ionisationsmessungen in strömendem feuchten Sauerstoff (Tab. 4): Versuchsanordnung vgl. S. 107. Temperatur 20,0° C. Geschwindigkeit des Gasstromes 0,5 l/Min. P-Oberfläche 50 cm².

Tabelle 4

Nr.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt		i in elektrostat. Einheiten		Ionenzahl pro cm³	
	Versuch	Blindversuch	Versuch	Blindversuch	Versuch	Blindversuch
1	2319	1980	$8{,}05 \cdot 10^{-5}$	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{3}$	$2{,}0 \cdot 10^{3}$
2	2496	2171	7,48	8,60	1,6	1,8
3	2378	2387	7,85	7,82	1,7	1,7
4	2097	2301	8,90	8,11	1,9	1,7
5	2501	2571	7,46	7,26	1,6	1,6

Reaktionsprodukte: Das Gas aus Tab. 3 und 4 wurde nach seiner Berührung mit P (Strömungsgeschw. 0,05—0,9 l/Min.) in neutrales Methylorange geleitet, das sich auch bei 10stündigem Durchleiten nicht rosa färbte. Die P-Oxydation bei Gegenwart von Wasserdampf in reinem Sauerstoff wird also gehemmt. Nach 10stündigem Durchleiten konnte in Kalilauge ebenfalls mit Ammoniummolybdat kein P nachgewiesen werden, dagegen in konz. Salpetersäure. Durch Gelbfärbung von Titanschwefelsäure wurde Wasserstoffperoxyd nachgewiesen (vgl. S. 97). — In feuchtem Sauerstoff findet wohl eine Verdampfung des P, jedoch keine merkbare Oxydation statt.

2. Oxydation des P in reinem Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasserdampf

Ionisationsmessungen in strömendem trockenen Sauerstoff (Tab. 5): P-Oberfläche = 50 cm². Temperatur = 20,0° C. Strömungsgeschw. = 0,5 l/Min.

Tabelle 5

Nr.	Zeit in Sekunden für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm^3
1	3,2	$5{,}83 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{6}$
2	3,1	6,02	1,3
3	3,0	6,22	1,3
4	3,4	5,49	1,2
5	3,6	5,18	1,1

Vgl. auch Tabelle 4.

Stufenweises Trocknen des feuchten P (vgl. S. 3) mittels trockenen Sauerstoffs (vgl. Tab. 6.)

Tabelle 6

Nr.	Ausführen des Versuchs nach Minuten	Zeit in Sekunden für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm^3
1	5	2497	$7{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$
2	10	1909	9,78	2,1
3	15	1221	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	3,2
4	20	1166	1,60	3,4
5	25	915,8	2,04	4,3
6	30	849,0	2,20	4,7
7	50	458,2	4,07	8,6
8	60	316,2	5,90	$1{,}2 \cdot 10^{4}$
9	75	199,5	9,36	2,0
10	100	3,0	$6{,}22 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{6}$

Vergl. auch Tab. 3 und 4. Ab 10 traten weiße Nebel auf.

Untersuchung der bei der Oxydation in trockenem Sauerstoff entstehenden Nebel: P, über den bei Ausschluß von Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur Sauerstoff geleitet wurde, leuchtet nach einigen Minuten auf, das Leuchten verstärkt sich bis zur Entzündung. Temperatur im Augenblick des Aufleuchtens = 27° C. Feuchter P, aber trockener Sauerstoff, leuchtet bei derselben Temperatur erst nach einigen Stunden auf. Mit trockenen Stoffen wurde bei 20,0° C nie Selbstentzündung, jedoch dichte, weiße Nebel wahrgenommen, die beim Austritt aus der Rohrleitung in die Luft helles Leuchten zeigten. Unterbrachen wir den Sauerstoffstrom, so wanderte eine hell leuchtende Flamme, ausgehend vom Rohrende durch die Rohrleitung bis zum P. Hatte sie diesen erreicht, so begann er zu leuchten. Ein erneuter Sauerstoffstrom konnte ihn dann nicht mehr zum Erlöschen bringen. Dagegen gelang es uns, die wandernde, einer Explosionswelle ähnlich fortschreitende Flamme noch im Abstande von 1 cm vom P durch plötzliches Strömenlassen des Sauerstoffs vom P-Stück abzuhalten und vorwärts zu bewegen. Durch Ändern der

Strömungsgeschwindigkeit war uns die Möglichkeit gegeben, die Flamme nach unserem Belieben zum P hin oder von ihm wegwandern zu lassen. Selbst stehend in einem beliebigen Teile der Röhre konnten wir sie halten. — Sauerstoff, der mit Wasserdampf gesättigt war, verhinderte die Nebelbildung vollständig.

Die erzeugten Nebel wurden durch ein Glasrohr mit einer Ausbuchtung geleitet (vgl. auch WEISER und GARRISON[1])). Heizung elektrisch. Temperatur in ° C, bei der der Nebel zu leuchten beginnt: Strömungsgeschw. 0,1—0,01 l/Min. = 66, 67, 65, 68, 67. Mittelwert: 67° C. Die Leuchttemperatur steigt mit Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit wegen der langsameren Temperatureinstellung. Strömungsgeschw. 0,3 l/Min. = 69, 0,5 = 71, 0,9 = 74. WEISER und GARRISON geben den Wert zwischen 65 und 75° C an. Über die Strömungsgeschwindigkeit finden wir bei ihnen keine Angabe. Nach TORPE und TUTTON[2]) beginnt Trioxyddampf bei etwa 60° zu leuchten.

Reaktionsprodukte: Methylorange wurde rosa gefärbt. In Kalilauge wurde P-Säure nachgewiesen (vgl. dagegen S. 108). Nebel, die durch Kalilauge geleitet wurden, leuchteten beim Erwärmen auf 67° C nicht mehr auf; der Trioxyddampf wurde also absorbiert. Auch nach 3stündigem Einleiten des Nebels in Titanschwefelsäure konnte kein Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden.

3. Oxydation des P in Luft

Leuchtdruck bei 20,0° C: Es wurde mit Überdruck gearbeitet. Reinheitsgrad der Luft vgl. S. 103. Temperatur des Thermostaten = 20,0° C. Um ein zu frühes Leuchten des P zu verhindern, wurde er bis zum Beginn des Versuchs mit Wasser bedeckt. Leuchtdrucke in Millimeter Hg: 1193, 1199, 1191, 1202, 1193, 1195, 1189. Mittelwert: 1195 mm Hg.

Temperaturabhängigkeit der Leuchtdrucke (Fig. 3): Kühlten wir P auf 5—6° C ab, so verschwand sein Leuchten (Tab. 7). Versuch: P wurde unter Wasser durch Schmelzen in etwa 1 mm dicker Schicht an der Quecksilberkugel eines Thermometers angebracht, in einem zum Teil mit Wasser gefüllten Reagenzglas auf 0° C gekühlt, dann in die über dem Wasser befindliche Luft gezogen und durch Temperaturerhöhung um 1° pro Stunde die Leuchttemperatur bestimmt. Das Aufleuchten machte sich durch einen hellen

[1]) H. B. WEISER u. A. GARRISON, Journ. phys. Chem. **25** (1921), 473.
[2]) T. E. TORPE u. A. E. TUTTON, Journ. chem. Soc. **57** (1890), 545.

Nebel bemerkbar, der sich ringförmig durch das ganze Gefäß zog. Untere Grenze des Aufflammens = 6,0° C, obere 10,5° C. Bei einigen Versuchen fanden wir zwei und mehrmaliges Aufleuchten, nach jedem erfolgte völliges Erlöschen, bis schließlich bei der höchsten Temperatur das Leuchten nicht mehr verschwand. Oft lag eine Temperaturdifferenz von 3 bis 4° C zwischen der obersten und untersten Leuchttemperatur. Von einem Aufflammen bis zu dem bei der nächst höheren Temperatur war eine Steigerung der Wärme um 1—1,5° C notwendig. Einzelne Versuche (mit ? versehen) der Tab. 7 zeigen den doppelten Wert dieser Größe. Es scheint hier die Beobachtung des Leuchtens übersehen worden zu sein, so daß dieser Wert den für das dritte Aufleuchten darstellt. In Tabelle 7 sind die Temperaturen des ersten, zweiten und dritten Aufleuchtens bei Atmosphärendruck wiedergegeben. Außerdem sind die Temperaturdifferenzen angegeben, die zwischen zwei Aufleuchten liegen.

Tabelle 7

Nr.	Temperatur des Aufleuchtens in °C			Temperaturdifferenz zwischen dem Aufleuchten		
	1	2	3	1 und 2	2 und 3	1 und 3
1	7,2	8,4	9,4	1,2	1,0	2,2
2	7,9	10,0?		2,1?		
3	7,8	9,2		1,4		
4	7,8	10,4?		2,6?		
5	7,8	10,2?		2,4?		
6	7,8	8,9		1,1		
7	7,5	9,9		1,2	1,2	2,4
8	8,2	9,7		1,5		
9	7,5	8,8		1,3		
10	7,8	9,0		1,2		
11	8,2	9,4		1,2		
12	7,2	8,6	10,1	1,4	1,5	2,9
13	8,4	9,9		1,5		
14	7,6	8,9		1,3		
15	7,7	9,2		1,5		
16			10,1			
17	7,7	9,1		1,4		

Ein P-Stück, das mittels eines Stückes Filtrierpapier stufenweise getrocknet wurde, leuchtete bei 5,1, 4,2, 3,4, 1,5° C usf. auf. Mit ganz trockenem P konnten die Versuche nicht ausgeführt werden, da schon bei Einführen des P in die gekühlte Atmosphäre Entzündung stattfand. Auch in diesem Versuche sehen wir die reaktionshemmende Wirkung des Wasserdampfes.

Leuchtdrucke in Sauerstoff–Stickstoff und Sauerstoff–Argonmischungen: Reinheitsgrad vgl. S. 104. Mischungs-

verhältnis interferometrisch bestimmt. Temperatur = 20,0° C, vgl. Fig. 4. Um die Größe des Einflusses des Stickstoffs auf die P-Oxydation zu untersuchen, wurde Argon zur Mischung verwendet, vgl. Fig. 4 und S. 98.

Ionisation in ruhender Luft (Tab. 8): Hierbei wurde starke Zunahme der Ionisation mit der Einwirkungszeit des P festgestellt. Temperatur 20,0° C. Messungen im Abstande von 5 zu 5 Min.

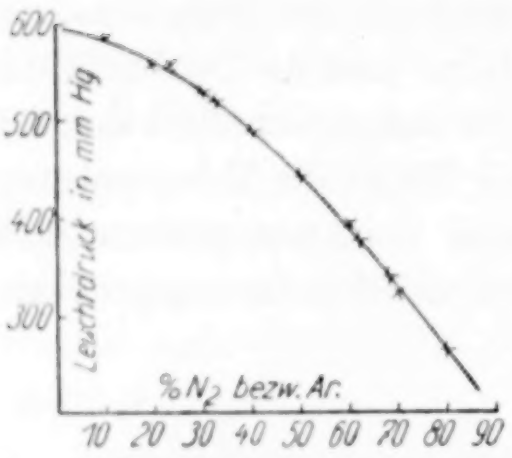


Fig. 4. Einfluß des N_2 bzw. Ar-Gehaltes auf den Leuchtdruck (ausgedrückt im Partialdruck des Sauerstoffs)

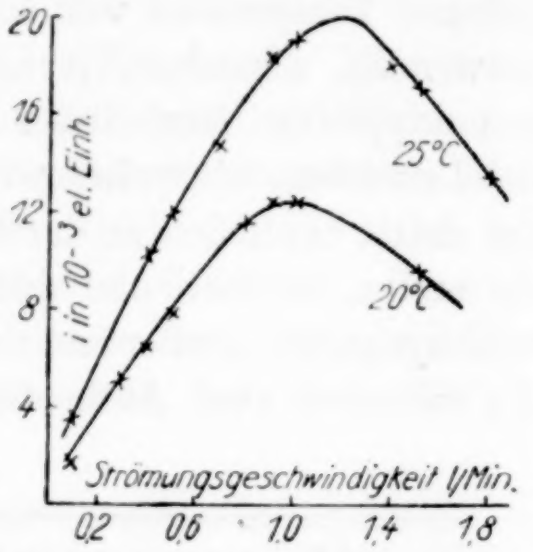


Fig. 5. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit der Luft auf die P-Ionisation

Tabelle 8

Nr.	Ausführen des Versuchs nach Min.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm^3
1	5	59,3	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{6}$
2	10	50,1	3,2	1,6
3	15	46,1	4,0	2,0
4	20	30,0	6,2	3,1
5	25	29,9	6,2	3,1
6	30	26,1	7,2	3,6
7	35	24,0	7,8	3,9
8	40	24,0	7,8	3,9
9	45	21,6	8,6	4,3
10	50	20,8	9,0	4,5
11	55	20,1	9,3	4,6

Ionisation in strömender Luft: Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft (Fig. 5) übt einen beträchtlichen Einfluß auf die Ionisation aus. Ein Größerwerden der Strömungsgeschwindigkeit bringt ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit sich. Nach Überschreiten eines Maximums kehrt sich die Erscheinung um. Temperatur 20,0° C und 25,0° C. P-Oberfläche 50 cm^2. — Das Maximum der Oxydation liegt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,9—1,2 l/Min. Der Grund für die Abhängigkeit der Ionisation von der Strömungs-

geschwindigkeit ist, daß die Oxydationszone mit steigender Strömungsgeschwindigkeit sich der Ionisationskammer nähert. Im Maximum der Ionisation findet die Oxydation in der Kammer selbst statt. Bei noch größerer Geschwindigkeit geht sie erst nach dem Durchströmen der Kammer vor sich. Deshalb nimmt die Leitfähigkeit

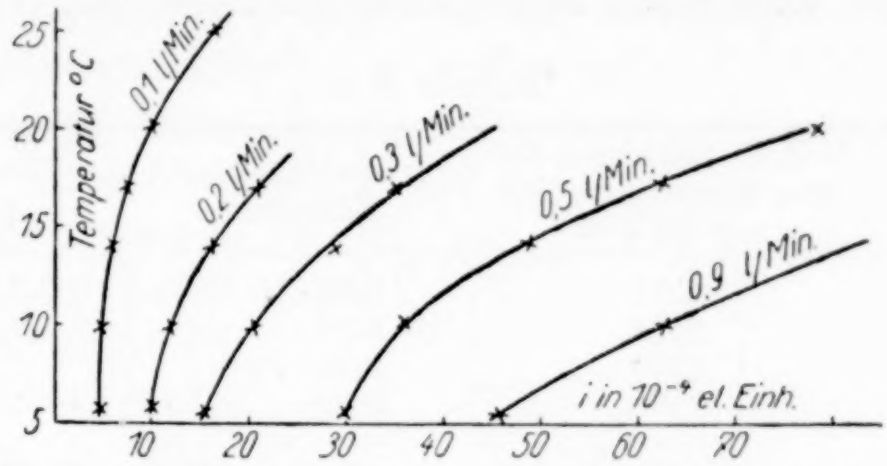


Fig. 6. Einfluß der Temperatur auf die P-Ionisation (verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten)

wieder ab. Es wurde versucht, diese Abnahme noch bei größerer Geschwindigkeit zu ermitteln, jedoch erzielten wir keine reproduzierbaren Werte, da wahrscheinlich der in der Röhre auftretende Druck die Ergebnisse fälscht. Vergleichbar sind also nur die Werte ein und

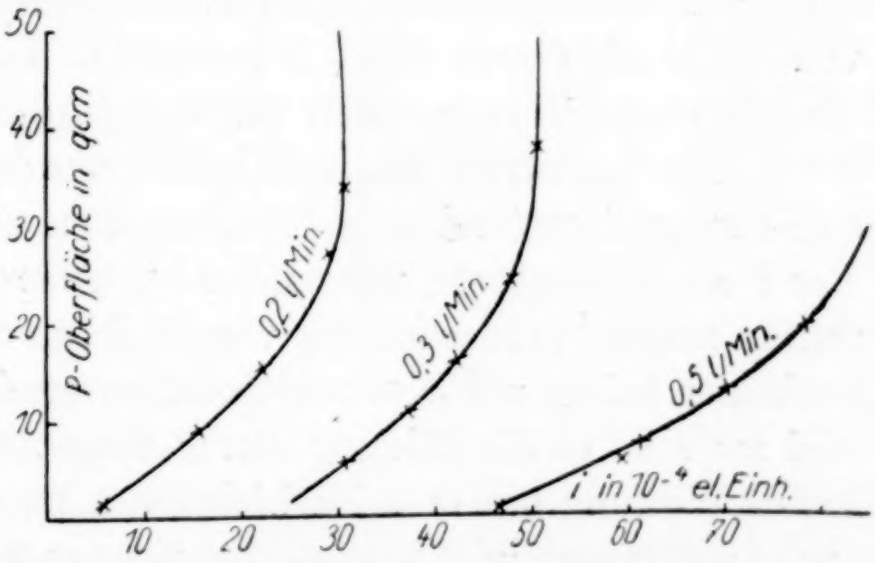


Fig. 7. Einfluß der Größe der P-Oberfläche auf die P-Ionisation (verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten)

derselben Strömungsgeschwindigkeit. — Fig. 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ionisation zwischen 5 und 25° C bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Wir fanden eine Zunahme der Ionisation mit der Temperatur. Auch die P-Oberfläche ist eine Funktion der Ionisation, vgl. Fig. 7. Strömungsgeschw. 0,2, 0,3, 0,5 l/Min. Temperatur 20,0° C. Fig. 7 zeigt ein starkes Ansteigen der Ionisation mit der Größe der P-Oberfläche. Bei größeren P-Mengen

jedoch finden wir die Leitfähigkeit von dieser Größe fast unabhängig. Wir kommen in den Bereich, in dem die Luft mit P-Dampf gesättigt ist.

Eine Frage, die wir in diesem Zusammenhange uns vorlegten, war die, ob die Ionisation, wenn sie eine Funktion der P-Oxydation ist, in inerten Gasen unterbleibt. Tatsächlich konnten wir in reinem Stickstoff und Wasserstoff keine Ionisation feststellen (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Nr.	Zeit in Sekunden für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm^3
Wasserstoff 1	2071	$9{,}01 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^3$
,, 2	2192	8,52	1,8
Stickstoff 1	2280	$8{,}19 \cdot 10^{-5}$	1,7
,, 2	2008	9,30	2,0

Die Werte für i stimmen mit unseren Blindversuchen mit Luft ohne P, die jeweils zwischen die Messungen eingeschaltet wurden, überein.

4. Oxydation des P bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe. Reaktionshemmung durch P-Wasserstoff

Versuch 1: Zwei hintereinander geschaltete U-Rohre ($^1/_2$ cm Querschnitt) wurden je mit einem Stück P beschickt. Das eine von ihnen befand sich in einem Thermostaten von 8,0° C, das andere in einem von 10,0° C. Ein Luftstrom von 0,05 l/Min. wurde durch die Röhre geleitet und zwar eintretend beim Thermostaten von niederer Temperatur. Der P von 8° leuchtete, während er bei höherem Wärmegrad kein Leuchten zeigte. Voraussetzung war, daß wir feuchten P anwandten. Auch hier haben wir eine reaktionshemmende Wirkung des Wassers, und zwar ist es die Bildung von P-Wasserstoff, dessen reaktionshemmende Wirkung aus dem Nachfolgenden zu ersehen ist.

Versuch 2: Ausführung wie Versuch 1. Temperatur 20,0° C. Beide P-Stücke leuchteten hell. Der Luftstrom wurde unterbrochen, zum P-Stück, das zuerst mit der Luft in Berührung kam, ein Tropfen verdünnter Kalilauge beigefügt und einige Minuten einwirken lassen. Das Leuchten des P hörte auf. Stellten wir den langsamen Luftstrom wieder her, so fanden wir, nachdem die Luft vom ersten P den zweiten erreicht hatte, kein Leuchten mehr. Selbst ein stark leuchtendes Stück P erlosch beim Zutritt dieses reaktionshemmenden Stoffes. Es gelang uns sogar, durch einen ganz langsamen Luftstrom bei einer Thermostatentemperatur von 15,0° C das Leuchten des zweiten

Stückes fortlaufend zu unterbinden. Der durch Kalilauge entstehende P-Wasserstoff hemmt die Oxydation.

Versuch 3: Luft, die mehrere Stunden in einer P-Pipette war, leuchtete beim Austreten und Zusammentreffen mit überschüssiger Luft nicht. Befand sich die Luft jedoch nur einige Minuten über P, so leuchtete sie beim Austreten. Ergänzten wir nun das ausgetretene Gas wieder durch Luft, so setzte das P-Leuchten erst nach einigen Minuten oder nach kräftigem Umschütteln ein. Leiteten wir jedoch das Gas, ehe das Leuchten begann, über ein leuchtendes Stück P, so verschwand dessen Leuchten vollkommen.

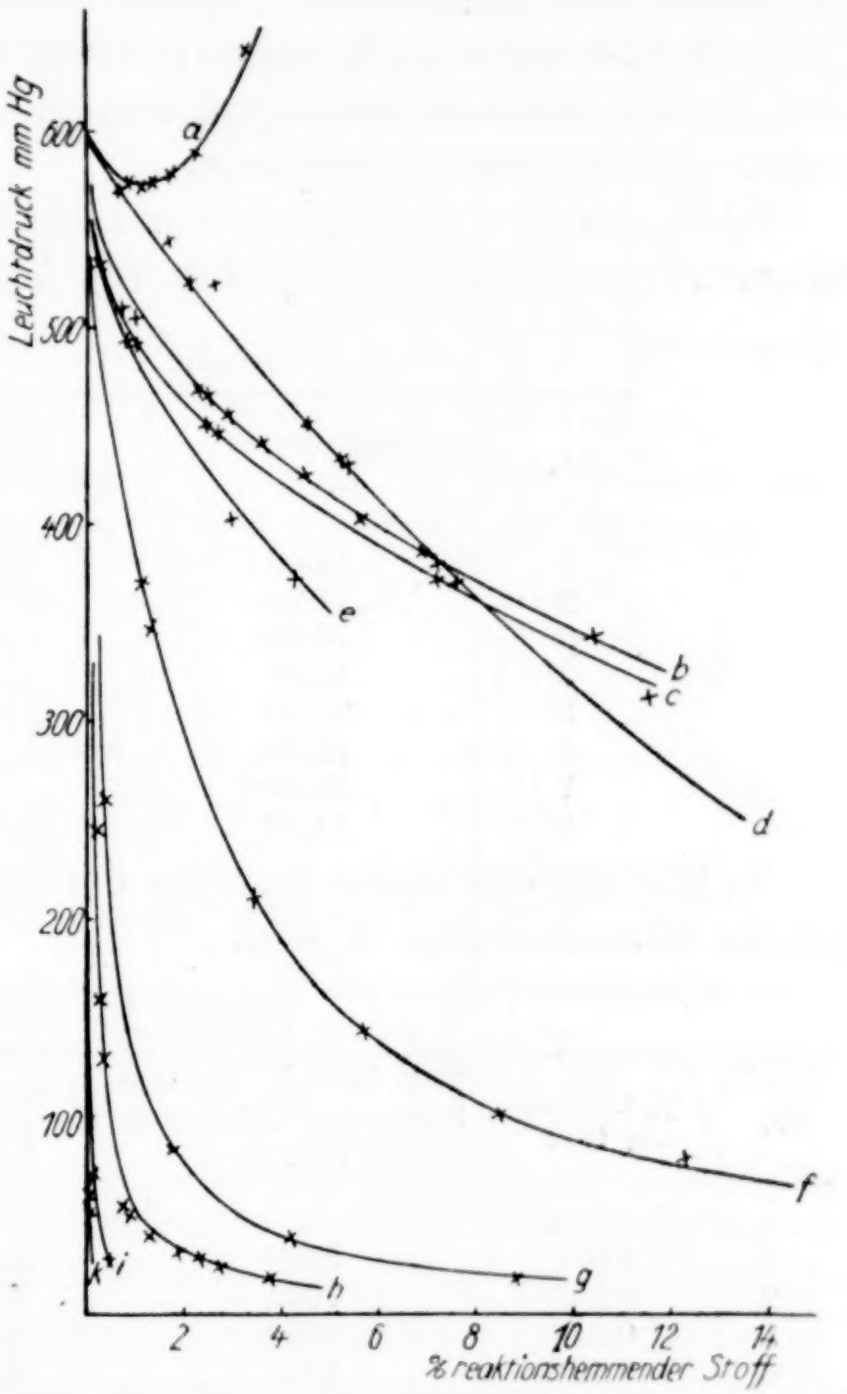


Fig. 8. Leuchtdrucke in Mischungen von Sauerstoff mit reaktionshemmenden Stoffen (ausgedrückt im Partialdruck des Sauerstoffs)

a) Schwefeldioxyd. b) Benzol. c) Cyclohexan. d) Acetylen. e) Methylcyclohexan. f) Äthylen. g) Propylen. h) Cyclohexen. i) Isopren. k) Eisenkarbonyl

Die Sauerstoffabsorption bei der Gasanalyse in der P-Pipette: Luft wurde in der P-Pipette bei 20° C bis zum Erlöschen des Leuchtens geschüttelt (2—3 Std.). Bei Erhöhung der Temperatur auf 30° C setzte wieder Leuchten ein. Die Oxydation war also bei 20° C auch nach 3 Stunden nicht beendet. Für die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen ergibt sich, daß die Sauerstoffabsorption nach dem vorschriftsmäßigen 10minütlichen Schütteln nicht quantitativ ist. — Eine P-Pipette, die längere Zeit nicht benutzt

war, wurde mit Luft zur Analyse gefüllt. Es trat weder Leuchten noch Nebelbildung bei Zimmertemperatur ein. Nach einmaligem Ausspülen mit frischer Luft trat spontanes Leuchten und Nebelbildung ein. Der Versuch zeigt, wie vorsichtig man bei der Gasanalyse des Sauerstoffs sein muß.

Leuchtdrucke in Mischungen von Sauerstoff mit reaktionshemmenden Stoffen (vgl. Fig. 8). Das Mischungsverhältnis wurde interferometrisch bestimmt.

Temperaturabhängigkeit der Leuchtdrucke von Benzol–Sauerstoffmischungen (vgl. Tab. 10). 5% Benzol, Rest Sauerstoff.

Tabelle 10

Nr.	Temperatur in °C	Leuchtdrucke gefunden in mm Hg
1	13,00	346
2	14,25	360
3	16,00	382
4	18,75	424
5	20,00	447
6	22,50	498
7	23,50	529
8	24,50	569

Es läßt sich eine starke Zunahme des Leuchtdrucks mit der Temperatur feststellen (vgl. S. 100).

Tabelle 11

Nr.	% Gehalt an Gift	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm^3
	Isopren			
1	0,056	5560	$3{,}33 \cdot 10^{-5}$	$7{,}1 \cdot 10^{2}$
2	0,255	7055	2,65	5,6
3	0,418	8349	2,24	4,7
4	0,730	8419	2,22	4,7
	Cyclohexen			
5	0,215	139,2	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{4}$
6	0,313	844,8	$2{,}21 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7 \cdot 10^{3}$
7	0,64	1832	1,02	2,2
8	1,12	3073	$6{,}14 \cdot 10^{-5}$	1,3
9	1,93	4617	4,04	$8{,}6 \cdot 10^{2}$
10	3,27	6909	2,70	5,9
	Cyclohexan			
11	3,99	1053	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{3}$
12	6,47	1102	1,69	3,6
13	7,44	3600	$5{,}19 \cdot 10^{-5}$	1,1
14	11,04	4861	3,84	$8{,}1 \cdot 10^{2}$
	Benzol			
15	8,87	2443	$7{,}64 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$
16	10,92	4007	4,66	$9{,}9 \cdot 10^{2}$

Leuchtdrucke in Mischungen von Luft mit reaktionshemmenden Stoffen (Fig. 9).

Ionisation bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe: Versuchsanordnung vgl. S. 107. Isopren, Cyclohexen, Cyclohexan und Benzol wurden in verschiedenen Prozentgehalten mit Luft gemischt. Strömungsgeschw. = 0,5 l/Min. Temperatur = 20,0° C. Der Prozentgehalt an Gift wurde interferometrisch ermittelt (vgl. Tab. 11).

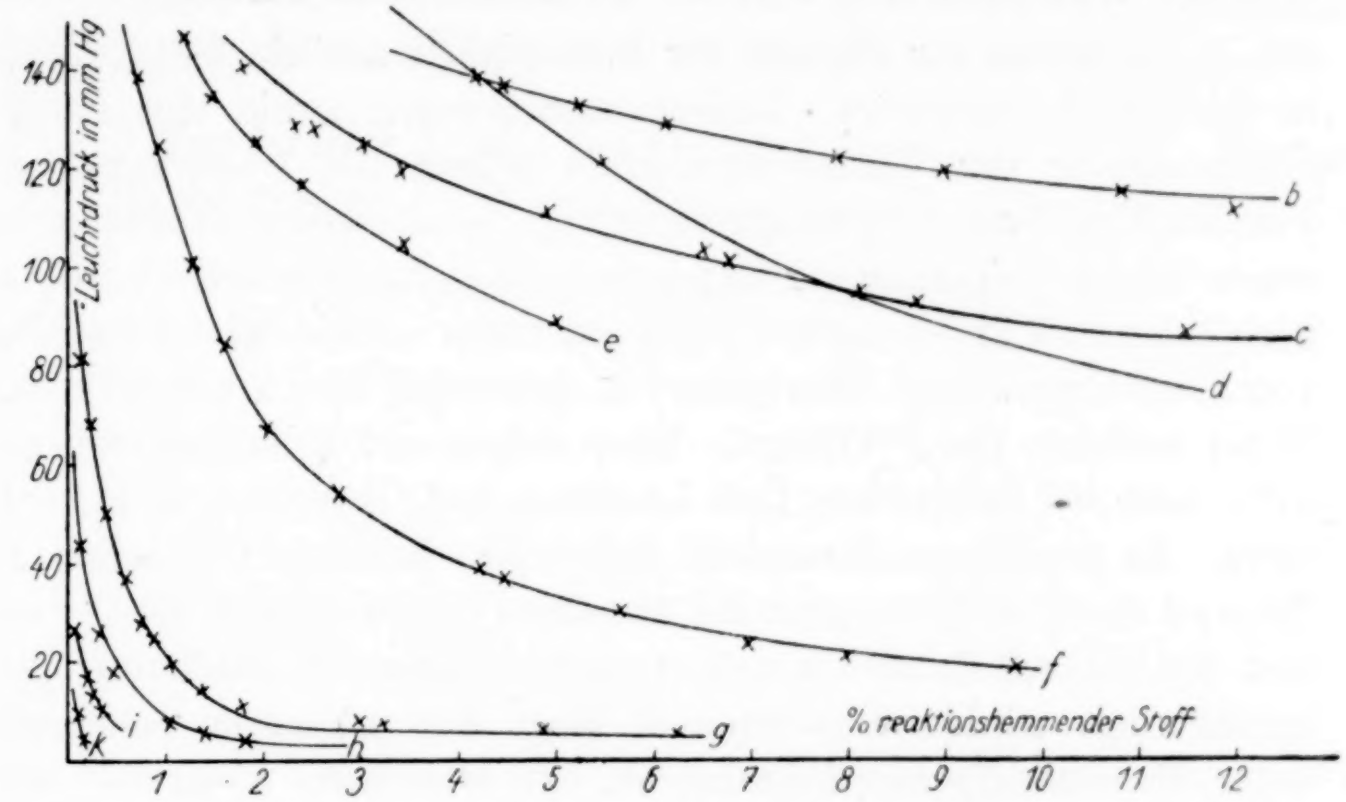


Fig. 9. Leuchtdrucke in Mischungen von Luft mit reaktionshemmenden Stoffen (ausgedrückt im Partialdruck des Sauerstoffs)
b) Benzol. c) Cyclohexan. d) Acetylen. e) Methylcyclohexan. f) Äthylen. h) Cyclohexen. i) Isopren. k) Eisenkarbonyl

Aus Tab. 11 entnehmen wir eine Zunahme der Ionisation mit fallender Giftkonzentration. Ebenso finden wir ein Ansteigen der Ionisation mit der Stärke der Giftwirkung eines jeden Stoffes.

Reaktionshemmende Wirkung in der Gasphase. An den Anfang eines Glasrohres von 2 m Länge und $^1/_2$ cm l. W. wurde P von 50 cm² Oberfläche gebracht. Durch Regulierung der Luftzufuhr läßt sich das Leuchten in dem Rohr beliebig weit vom P weg verschieben. Führt man an dieser Stelle gifthaltige Luft ein, so verschwindet das Leuchten. Die reaktionshemmende Wirkung geht also in der Gasphase vor sich. — Führt man gifthaltige Luft über P durch das Rohr, so tritt erst bei Zuführung von frischer Luft Leuchten an der Eintrittsstelle dieser ein. Diese Versuche widerlegen die Behauptung der Oberflächenvergiftung des P. Die qualitative Prüfung des Luft–Giftgemisches mit Methylorange, Kalilauge und konz. Salpetersäure ergab,

daß bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe keine Oxydation, jedoch Verdampfung des P stattfindet.

III. Zusammenfassung

Die Hemmung der P-Oxydation bei Gegenwart von Wasserdampf, Sauerstoff von hoher Konzentration und sogenannten Giftstoffen wurde untersucht und auf dieselbe Ursache zurückgeführt.

1. Es wurde der Einfluß der Feuchtigkeit auf die P-Oxydation in Sauerstoff untersucht. Ionisationsmessungen sowie eine nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigen bei Gegenwart von Feuchtigkeit starke Oxydationshemmung. Stufenweises Trocknen des Gases bringt Steigerung der Oxydation mit sich. In praktisch trockenem Sauerstoff findet starke Oxydation statt. — Die beim Ausschluß von Feuchtigkeit beim Überleiten von Sauerstoff über P entstehenden Nebel bestehen aus P-Trioxyd. Diese zeigen erst beim Erhitzen auf 67° C oder bei Zutritt von Luft Leuchten und Oxydation zu P-Pentoxyd. In trockenem Sauerstoff findet also lichtlose Oxydation zu Trioxyd statt. — Wir legten die Annahme zugrunde, daß die Oxydation des P durch Entstehen von atomarem Sauerstoff autokatalytisch beschleunigt wird. Wasserdampf fängt den atomaren Sauerstoff unter Wasserstoffperoxydbildung ab. In trockenem Sauerstoff tritt atomarer Sauerstoff mit molekularem unter Ozonbildung zusammen.

2. In Luft wurde eine oxydationshemmende Wirkung des Wasserdampfes beobachtet. Mit dem Feuchtigkeitsgrad der Luft sinkt der Leuchtdruck. Der Grund hierfür ist die Acceptorwirkung des Wasserdampfes gegenüber atomarem Sauerstoff. In feuchter Luft wurde ein Leuchtdruck von 1195 mm Hg gefunden. Der Stickstoff muß als schwach reaktionshemmender Stoff in bezug auf den Partialdruck des Sauerstoffs angesehen werden. Als mittlere Temperatur, bei der der P in feuchter Luft bei Atmosphärendruck zu leuchten beginnt, wurde 7,8° C gefunden. — Ionisationsmessungen in Luft ergaben eine weit geringere Leitfähigkeit als unter denselben Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur) in trockenem Sauerstoff. Die Trioxydstufe ist als hauptsächlich ionenbildend anzusehen.

3. Schwefeldioxyd, Benzol, Cyclohexan, Acetylen, Methylcyclohexan, Äthylen, Propylen, Cyclohexen, Isopren und Eisen-5-Carbonyl wurden im Gemisch mit Sauerstoff und Luft auf das Maß ihrer reaktionshemmenden Eigenschaften hin untersucht. Sie wirken als Gifte, da sie infolge ihrer Ungesättigtheit oder Restvalenzen ein Abfangen

des atomaren Sauerstoffs bewirken. Eine je größere Acceptorwirkung ein Stoff gegenüber atomarem Sauerstoff besitzt, ein um so stärkeres Gift ist er. Die Größe der Reaktionshemmung läßt sich aus folgender empirischen Gleichung berechnen

$$p_x\,(x + a) = K,$$

worin p_x = Partialdruck des Sauerstoffs im Millimeter Hg, x = volumprozentige Konzentration, a und K = empirische Konstanten sind, von denen $1/K$ die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes angibt.

Karlsruhe i. B., *Institut für Chemische Technik, Abteilung Erdöllaboratorium der Technischen Hochschule.* *Dezember 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1930.

Die Rekristallisation von Blei

B. Garre und A. Müller

Mit 2 Figuren im Text

Reines Blei beginnt bereits bei Zimmertemperatur merklich zu rekristallisieren. Große Bleikristallite verhalten sich bei stoßweiser Beanspruchung sehr spröde. Das technisch verwendete Blei besteht infolge des Herstellungsverfahrens aus fast reinem Blei mit geringen Verunreinigungen. Brüche im Blei (z. B. in Bleirohren infolge Druckschwankungen oder äußeren Einwirkungen) werden deswegen häufig beobachtet.

Im folgenden wird die Rekristallisation von Blei und ihre Veränderung durch Zusätze untersucht:

Fig. 1 zeigt das Rekristallisationsdiagramm von reinstem Blei (Kahlbaum reinst, nur durch Spuren von Eisen verunreinigt).

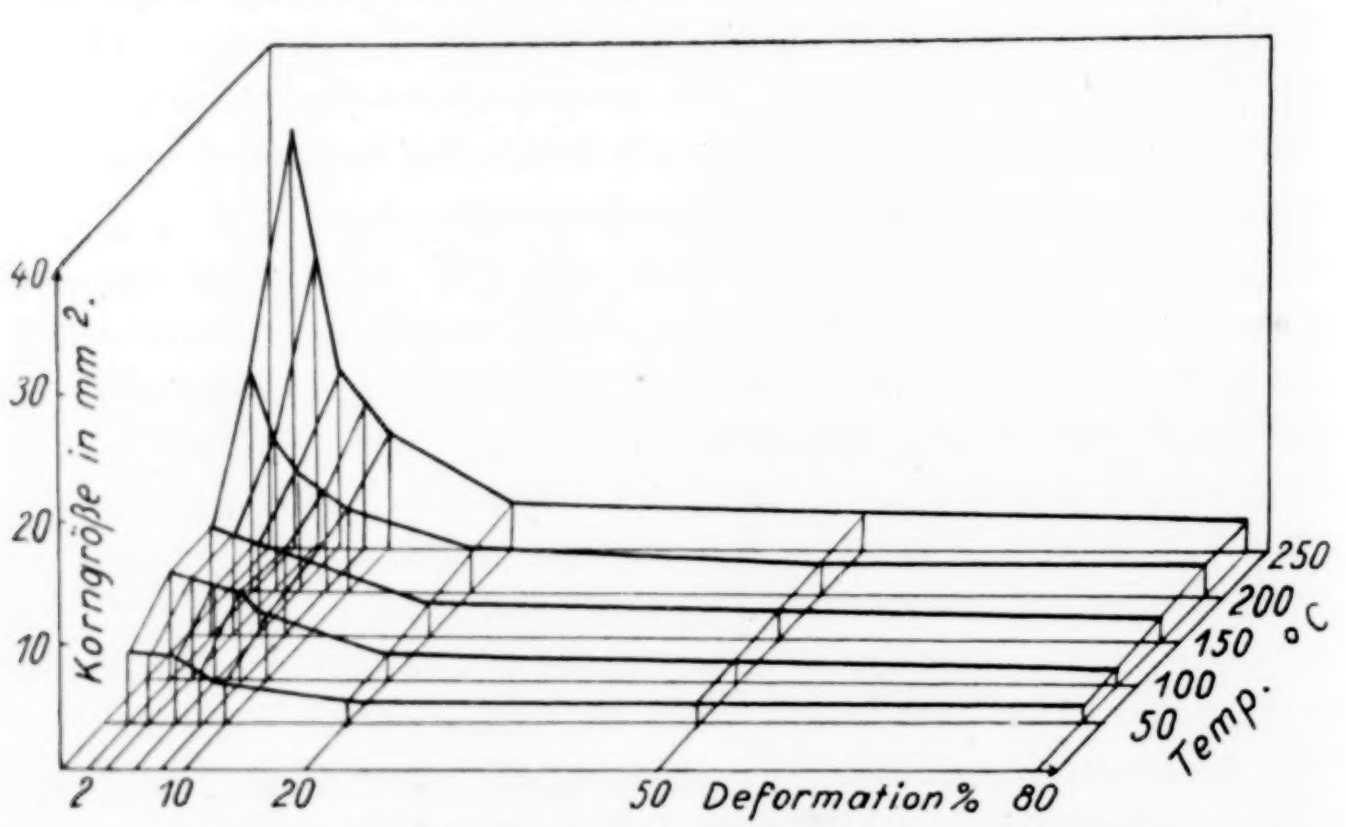


Fig. 1. Rekristallisationsdiagramm von reinstem Blei

Fig. 2 zeigt das Rekristallisationsdiagramm von gewöhnlichem Handelsblei, das nach allen technischen Herstellungsverfahren nur sehr geringe Verunreinigungen an Cu, Fe, Sb, As, Zn und Ag (Summe etwa 0,1%) besitzt.

Als Ausgangsmaterial wurde unter gleichen Bedingungen gegossenes Blei benutzt, das 20% gewalzt und bei 200° C 1 Stunde rekristallisiert wurde. Nur mit dem so behandelten Blei, das annähernd gleichmäßiges Korn zeigte, wurde nach der Deformation und Rekristallisation annähernd gleiche Korngröße gefunden.

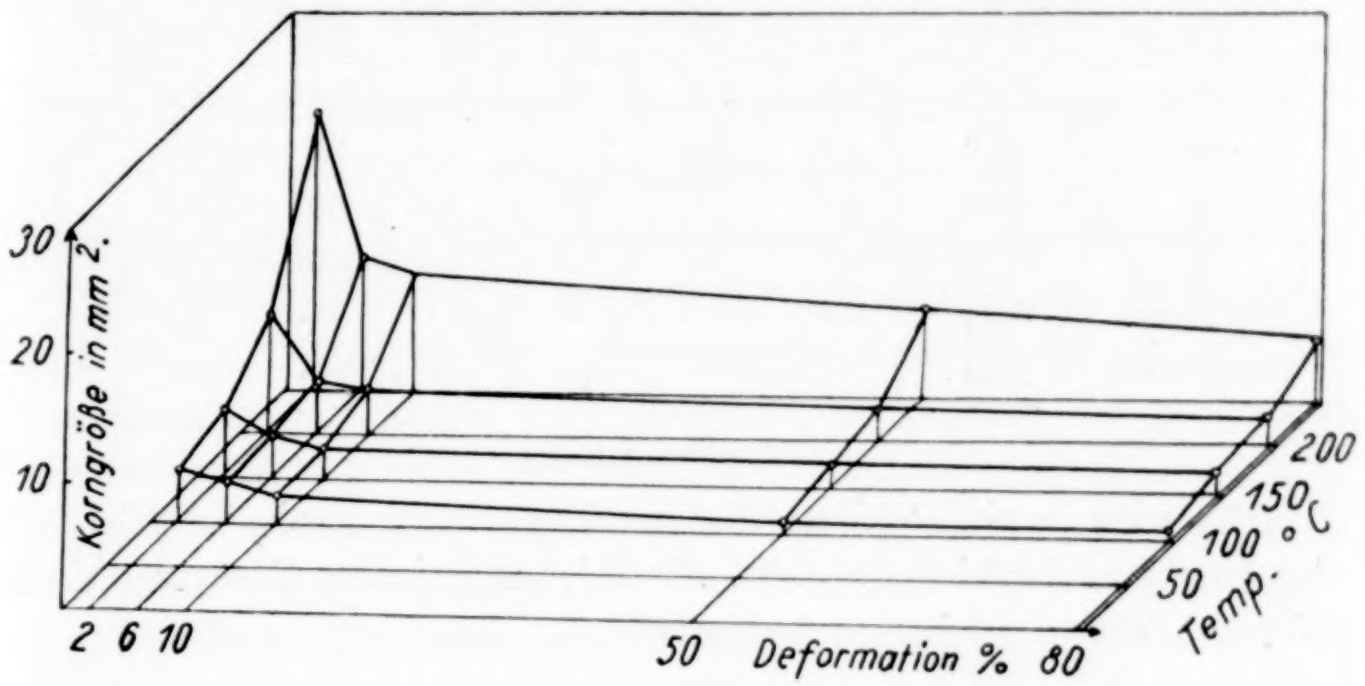


Fig. 2. Rekristallisationsdiagramm von gewöhnlichem Blei

Das Blei wurde in einer Handwalze verschieden stark deformiert, darauf 30 Minuten bei verschiedenen Temperaturen geglüht und mit Essigsäure–Wasserstoffsuperoxydgemisch geätzt. Das Diagramm des Handelsbleis und des Bleis reinst zeigt nur geringen Unterschied. Bei beiden Bleisorten entsteht das größte Korn nach geringer Deformation.

Über die Wirkung verschiedener Zusätze auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften von Blei machte Brenthel einige Mitteilungen[1]). Im folgenden ist die Wirkung einiger Zusätze auf die Korngröße nach dem Guß und nach anschließender Deformation und Rekristallisation zusammengestellt (vgl. Tabelle 1, S. 122).

In allen Fällen wurde $^1/_2$ Stunde bei 150° C rekristallisiert.

Die Tabelle zeigt, daß durch Zusätze von 0,5% die Korngröße des Bleis verschieden stark herabgesetzt wird. Die technische Verwendbarkeit dieser Metalle zwecks Kornverfeinerung hängt aber vor allen Dingen von der guten Mischbarkeit der Zusatzmetalle mit dem Blei ab, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

---

[1]) Brenthel, Zeitschr. f. Metallkunde 1930, Nr. 1, S. 23.

Tabelle 1

Zusatzmaterial 0,5%	des Gußgefüges	Korngröße in mm² nach einem Walzgrade von 2%	6%	10%	50%	80%	Shorehärte vor dem Walzen	nach Walzen
Li	Sehr feines Gefüge						10,0	13,0
Mg	0,51	1,5	0,5	0,5	0,23	0,14	4,0	6,0
Zn	1,94	2,7	2,7	2,2	1,8	1,10	1,0	1,0
Sn	1,75	3,4	2,0	2,0	1,0	0,48	1,0	2,0
Sb	1,42	4,7	2,8	—	1,8	1,6	0,5	0,5
Ni	1,60	4,5	—	1,7	1,5	1,07	1,5	1,5
Cu	2,02	—	1,8	1,3	1,3	1,59	1,0	1,0
Pb reinst	3,30	—	—	—	—	—	—	—
Handelsblei	2,29	—	—	—	—	—	—	—

Zusammenfassung

Es wird je ein Rekristallisationsdiagramm für reinstes Blei und für ein Handelsblei aufgestellt, die Wirkung einiger Zusätze auf die Korngröße von Blei wird festgestellt.

Danzig-Langfuhr, *Technische Hochschule, Festigkeitslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1930.

Über die Sulfide der seltenen Erden[1])

Von Wilhelm Klemm, Karl Meisel und Hans Ulrich v. Vogel[2])

Mit 3 Figuren im Text

Von den Sesquisulfiden der seltenen Erden ist das schon von Mosander[3]) beschriebene Cersulfid am längsten bekannt. Muthmann und Stützel[4]) gaben eine bequeme Darstellungsmethode für die Sesquisulfide der ersten vier Lanthaniden, nämlich die Reduktion der wasserfreien Sulfate mit Schwefelwasserstoff. Außerdem ist über die Sulfide einzelner Cererden von Didier[5]), Moissan[6]), Sterba[7]), Matignon[8]) und Erdmann und Wirth[9]) gearbeitet worden; die erhaltenen Ergebnisse sind nicht widerspruchsfrei.

Das schon von Berzelius vermutete Cerdisulfid sowie das Lanthan- und Praseodymdisulfid wurden von W. Biltz[10]) entdeckt; dieser erhielt bezügl. der Sesquisulfide von La, Ce und Pr in einigen Punkten von Muthmann und Stützel abweichende Ergebnisse.

In neuester Zeit wurde von Klemm und Rockstroh[11]) das Samariumsesquisulfid dargestellt und Widersprüche in der Literatur aufgeklärt. Dabei ergaben sich Anzeichen für die Existenz eines Samariumdisulfids.

---

[1]) Vorgetragen bei der Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Göttingen, Februar 1929; vgl. Z. angew. Chemie **47** (1929), 481.

[2]) Über den Anteil der Verfasser an der vorliegenden Untersuchung sei bemerkt: Den röntgenographischen Teil führte K. Meisel durch, den chemischen H. U. v. Vogel (Dipl.-Arbeit, Hannover 1929) unter Leitung des Unterzeichneten.
W. Klemm.

[3]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, Abt. 1, S. 418. (Wöhler'sche Übersetzung von 1826.)

[4]) Muthmann u. Stützel, Ber. **32** (1899), 3413.

[5]) Didier, Compt. rend. **100** (1885), 1461; **101** (1885), 882.

[6]) Moissan, Compt. rend. **131** (1900), 924; Ann. chim. phys. (7) **22** (1901), 112.

[7]) Sterba, Ann. chim. phys. (8) **2** (1904), 212.

[8]) Matignon, Ann. chim. phys. (8) **8** (1906), 413.

[9]) Erdmann u. Wirth, Lieb. Ann. **361** (1908), 215.

[10]) W. Biltz, Ber. **41** (1908), 3341; Z. anorg. Chem. **71** (1911), 427.

[11]) Klemm u. Rockstroh, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 253.

Über die Sulfide der Yttererden finden sich in der Literatur nur Angaben über Y_2S_3[1]).

Es waren eine Reihe von Gründen, die uns veranlaßten, die Sulfide der seltenen Erden neu zu untersuchen; insbesondere interessierte uns der Verlauf der Molekularräume mit der Ordnungszahl, der Magnetismus und die Konstitution der Disulfide von der Bruttoformel MeS_2.

I. Molekularvolumina und Farbe

Bezüglich der Molekularräume wollten wir die Ergebnisse, die V. M. Goldschmidt und G. v. Hevesy an den Oxyden bzw. Sulfatoktohydraten der seltenen Erden gefunden hatten, weiter verfolgen. Bei den genannten Verbindungen sind wegen der geringen Polarisierbarkeit des Anions die Eigenschaften der Kationen besonders einfach zu verfolgen. Nach v. Hevesy[2]) fällt das Molekularvolumen der Sulfat-Oktohydrate nahezu ganz regelmäßig von der La- zur Cp-Verbindung ab (vgl. Fig. 1); bei den Oxyden treten nach Goldschmidt[3]) drei Kristallarten (A, B, C) auf, von denen man nur für die Formen A und C die Dichten sicher kennt; innerhalb dieser beiden Einzelreihen tritt der bei den Sulfaten gefundene Abfall der Molekularvolumina ebenfalls deutlich hervor. Aus den Oxyden ermittelte Goldschmidt dann die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Ionenradien der Kationen, die vom La^{+++}

Tabelle 1

Ionenradien (nach Goldschmidt)

											Sc^{+++}	0,83
											Y^{+++}	1,06
											La^{+++}	1,22
Ce^{+++}	1,18	Pr^{+++}	1,16	Nd^{+++}	1,15	61	—	Sm^{+++}	1,13	Eu^{+++} 1,13	Gd^{+++}	1,11
Tb^{+++}	1,09	Dy^{+++}	1,07	Ho^{+++}	1,05	Er^{+++}	1,04	Tu^{+++}	1,04	Yb^{+++} 1,00	Cp^{+++}	0,99

zum Cp^{+++} regelmäßig abfallen. Dies rührt daher, daß mit fortschreitender Ordnungszahl die Wirkung, die das Ansteigen der Kernladung auf die äußeren Elektronen ausübt, durch den Einbau der hinzutretenden 4_4-Elektronen[4]) nicht vollständig ausgeglichen wird.

Vergleicht man die Molräume der Oxyde usw.[5]) mit denen der Chloride, so zeigt Fig. 1, daß die Verhältnisse offenbar anders liegen,

---

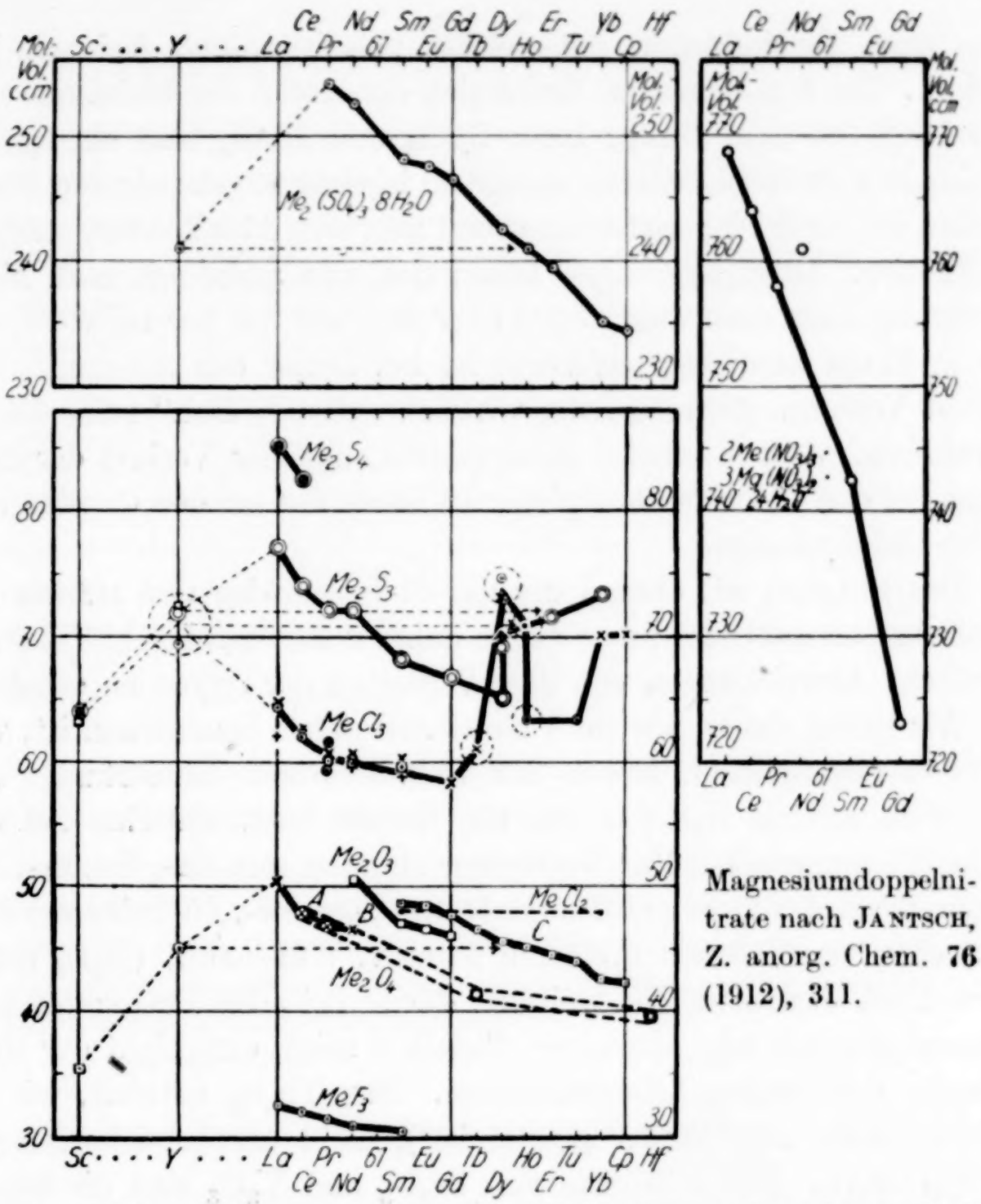
[1]) Popp, Ann. **131** (1864) 359; Cleve, Bull. soc. chim. (2) **21** (1874) 344.

[2]) G. v. Hevesy, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 228; **150** (1925), 68.

[3]) V. M. Goldschmidt, Osloer Akademieber. **1** (1925), 5 u. 7.

[4]) Alte Zählung; in der Wellenmechanik wäre $n = 4$, $l = 3$ zu setzen.

[5]) Ähnlich wie die Sesquioxyde verhalten sich auch die Dioxyde, die Trifluoride und Magnesiumdoppelnitrate, die ebenfalls in Fig. 1 verzeichnet sind.



Magnesiumdoppelnitrate nach JANTSCH, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 311.

Fig. 1. Molekularvolumina verschiedener Verbindungen der seltenen Erden

Oktohydrosulfate ⊙ nach v. HEVESY, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1925), 68.

Sesquisulfide ◎ und Disulfide ⊙ vgl. diese Abhandlung.

Trichloride × nach BOURION, Ann. chim. phys. (8) **20** (1910), 547; **21** (1910) 83.
+ „ MATIGNON, Compt. rend. **140** (1905), 1339.
⊕ „ BAXTER u. CHAPIN, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 1 bzw.
„ BAXTER u. HAWKINS, J. Am. Chem. Soc. **38** (1916), 259.
● „ HOPKINS u. DRIGGS, J. Am. Chem. Soc. **47** (1924), 363.
□ „ KLEMM u. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 248; **176** (1928), 194.
⊡ „ EPHRAIM u. BLOCH, Ber. **59** (1926), 2698.
⊙ „ KLEINHEKSEL u. KREMERS, J. Am. Chem. Soc. **50** (1928), 964.

Bei den mit einem punktierten Kreis umgebenen Werten scheint eine Nachprüfung notwendig, ob nicht Gemische verschiedener Modifikationen gemessen worden sind.

Dichloride ● nach KLEMM u. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 194 bzw. KLEMM u. SCHÜTH, ebenda **184** (1929), 352.

Sesquioxyde „ GOLDSCHMIDT, zitiert nach v. HEVESY „Die seltenen Erden . . .", Berlin 1927.

× Form *A*. □ Form *B* (interpolierte Molekularvolumina). ⊡ Form *C*.

Dioxyde ○ nach GOLDSCHMIDT; der Wert für die Gitterkonstante von TbO_2 ist im Einverständnis mit Hrn. GOLDSCHMIDT nicht auf 5,10, sondern auf 5,15 Å extrapoliert. Für HfO_2 ist das Mol.-Vol. von ZrO_2 eingesetzt, da HfO_2 in der Fluoritform noch nicht gemessen ist.

Trifluoride ⊙ nach OFTEDAL, Z. phys. Chem. B 5 (1929), 272.

wenn man Verbindungen mit stärker polarisierbaren Anionen betrachtet. Bei den Chloriden findet sich der Abfall der Molräume nur vom $LaCl_3$ bis zum $GdCl_3$; beim $DyCl_3$ und $HoCl_3$ tritt ein spitzes Maximum auf; $HoCl_3$ scheint außerdem in einer engräumigeren Modifikation zu existieren; weiterhin erfolgt nun kein Abfall mehr, sondern ein Anstieg. Diese Ergebnisse lassen sich nun allerdings noch nicht auswerten, denn man weiß nichts über die Zahl der Kristallarten, die hier in Frage kommen; außerdem ist bei keiner der Messungen genügend Vorsorge getroffen, um wirklich „physikalisch" reine Stoffe zu erfassen. Jedoch scheint sichergestellt, daß der Verlauf der Molräume bei den Chloriden komplizierter ist als das bei den Oxyden und Sulfat-Oktohydraten.

Das S-Anion ist, ebenso wie das Cl-Ion, größer und stärker deformierbar als das O-Ion; man durfte daher erwarten, auch hier charakteristische Abweichungen von dem Verhalten der Oxyde zu erhalten.

Wir haben daher, wie im Versuchsteil näher beschrieben ist, von den uns zugänglichen Erden die Sulfide durch Einwirkung von trockenem reinem H_2S-Gas auf die Sulfate bzw. Chloride bei 600 bis 1000° hergestellt. Zur Verfügung standen uns La-, Ce-, Pr-, Nd-Präparate von der Auergesellschaft, Sm-, Dy-, Er-, Yb-Salze von dem inzwischen verstorbenen Freiherrn Auer v. Welsbach, Gd_2O_3 durch Herrn Prof. Jantsch. Die Reinheit dürfte bei allen Präparaten hinreichend gewesen sein; denn, wie Tabelle 5 zeigt, entspricht der Magnetismus den besten Literaturwerten. Nur Yb_2O_3 enthielt, wie an anderer Stelle auseinander gesetzt ist[1]), nicht unerhebliche Mengen (~8%) Cp_2O_3. Die Präparate von Sc_2O_3 und Y_2O_3 sind die bereits früher[2]) benutzten; das verwendete Sc_2O_3 war rein, das Y_2O_3 enthielt dagegen noch Verunreinigungen an Terbinerden (0,5—1%).

Die erhaltenen Sesquisulfide ließen sich, wie Tabelle 2 zeigt, schon nach der Farbe in zwei Gruppen teilen. Während man bei den Oxyden ein periodisches Auftreten von farblosen (Anfang, Mitte und Ende) und farbigen Gliedern findet, sind — abgesehen vom La_2S_3 — alle Sulfide bis zum α-Dy_2S_3 schwarzrot bis dunkelbraun gefärbt, ohne daß sich eine periodische Änderung erkennen ließe[3]). Beim

---

[1]) Klemm u. Schüth, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 353.

[2]) W. Biltz u. Klemm, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 32; **152** (1926), 230.

[3]) Auch die Oxysulfide scheinen sehr ähnliche Farben zu besitzen; wir fanden kanariengelbe Oxysulfide beim Pr, Sm, Gd und Dy. Beim Ce soll sich nach Sterba durch Erhitzen von CeO_2 in feuchtem H_2S-Gas ebenfalls ein goldgelbes Oxysulfid bilden; wir beobachteten, daß Ce_2S_3 mit 2—4% Oxyd rot ist (vgl. auch Versuchsteil).

Tabelle 2

Farbe der Oxyde und Sulfide

	Oxyd	Sesquisulfid	Farbton nach Ostwald[1])	Disulfid	Farbton nach Ostwald[1])
La	farblos	hellgelb[2])	1 ec; 1 gc; 1 ea	goldgelbbraun	3 nc; 3 ne
Ce	in reiner Form vermutl. farblos	schwarzviolett[3])	8 pn; 8 pl 8 pi; 8 pl	dunkelbraun	2 pn; 2 pi; 2 pl
Pr	hellgrünlich	dunkelbraun[4])	6 nl 100% 5 nl 98%		
Nd	bläulich	dunkelbraun	6 nl; 6 ni		
Sm	gelblich	dunkelbraun	6 pl		
Gd	farblos	dunkelbraun	7 pg		
Dy	farblos	α dunkelrotbraun[5]) grauviolett[6])	6 ng 10 nl		
		β gelb bis braun[7])			
Er	rosa	hellocker	2 la		
Yb	farblos	leuchtend gelb	2 la		
Y	farblos	gelb	2 ia; 1 ia		
Sc	farblos	leuchtend gelb	2 la; 2 lc		

Dy_2S_3 treten zwei Formen auf[8]); β-Dy_2S_3 und die folgenden Glieder sind hell gefärbt (ocker bis zitronengelb).

Die angegebenen Farben gelten jedoch nur für Präparate, die ganz oder nahezu frei von Oxyd bzw. Oxysulfid sind. Wir beobachteten mehrfach, daß Präparate, die einige Prozent Oxyd enthielten, in der Farbe von den reinen Sulfiden auffällig verschieden waren. Besonders deutlich war dies beim Pr_2S_3, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Oxydgehalt in %	Farbe
0	dunkelbraun
2	dunkelbraun
5	kanariengelb
6	kanariengelb
Pr_2O_2S	gelb (nach W. Biltz)

Dem Sprung in der Farbe entspricht, wie die in Fig. 2 angegebenen Röntgendiagramme zeigen, ein Wechsel im Gitter; es scheint so, als ob es zwei energetisch wenig verschiedene Formen von Pr_2S_3 gäbe, von denen die eine, an sich unstabile, durch die Gegenwart von wenig Oxyd stabilisiert wird. Ähnliche

[1]) 24teiliger Farbkreis.

[2]) Ein Präparat, das sehr lange auf 1000° erhitzt war, sah hellorange (4ic) aus.

[3]) Oxydhaltige Präparate waren rotstichig.

[4]) Oxydhaltige Präparate waren kanariengelb (1 pc bzw. 1 nc).

[5]) Aus Sulfat.

[6]) Nach Tempern der β-Form auf 1000°.

[7]) Da das Präparat zum Teil aus der α-Form bestand, kann die genaue Farbe der β-Form nicht angegeben werden.

[8]) Die β-Form konnte allerdings noch nicht ganz frei von α-Form erhalten werden; Näheres im Versuchsteil.

Erscheinungen findet man auf allen Gebieten der Kristallchemie häufig. Vielleicht liegt hierin auch die Ursache für verschiedene Widersprüche, die sich in der Literatur über die Farbe der — wohl meist nicht ganz oxydfreien! — Sulfide finden.

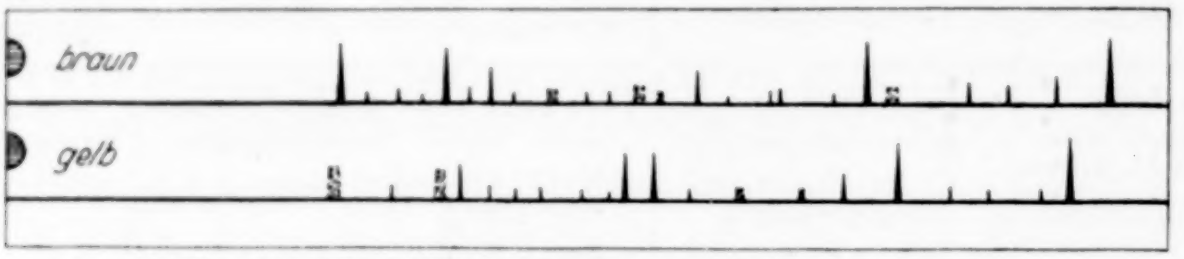
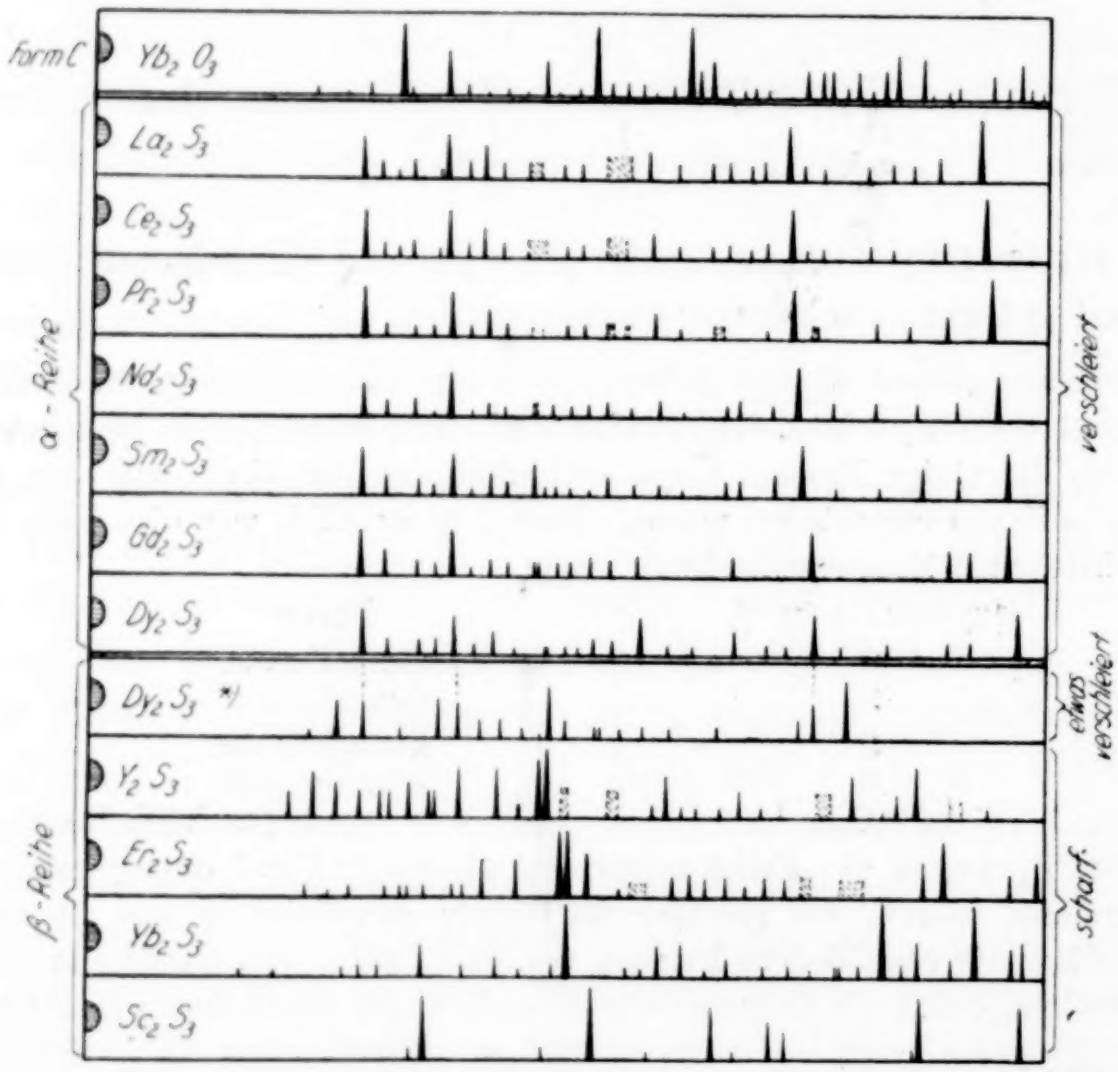


Fig. 2. Vergleich der beiden Formen von Pr_2S_3

Die durch die Farbe angezeigte Einteilung der Sulfide in eine α- und eine β-Reihe bestätigte sich bei der röntgenographischen



* enthielt noch α-Form; die durch punktierte Striche gekennzeichneten Linien stammen möglicherweise von dem Gehalt an α-Form

Fig. 3. Debyeogramme der Sulfide der seltenen Erden. Die Verbindungen sind nach fallendem Ionenradius des Kations geordnet

Untersuchung. Pulveraufnahmen der erhaltenen Präparate (vgl. Fig. 3) zeigten, daß alle Glieder der α-Reihe den gleichen oder zum mindesten einen sehr ähnlichen Aufbau haben müssen; die erhaltenen Diagramme waren sehr linienreich und einander sehr ähnlich; wegen eines ziemlich erheblichen Schleiers waren die Einzellinien nicht sehr

gut zu erkennen. In der β-Reihe dagegen erhielt man weniger linienreiche Aufnahmen; die Einzellinien traten jedoch viel stärker hervor; die Aufnahmen waren sowohl von denen der α-Reihe wie auch untereinander verschieden.

Man kann demnach auf Grund der Röntgenaufnahmen annehmen, daß die Gitter der α-Reihe unter sich sehr ähnlich, vielleicht sogar isomorph und damit vergleichbar sind, daß aber in der β-Reihe von einem Vertreter zum anderen ziemlich erhebliche Verschiedenheiten auftreten. Jedoch zeigen sich andererseits auch gewisse Ähnlichkeiten, die darauf hinzuweisen scheinen, daß doch irgendein innerer Zusammenhang zwischen den verschiedenen Strukturen der β-Reihe besteht.

In den Molekularräumen (Tabelle 3 und Fig. 1) verhalten sich die Glieder der α-Reihe genau wie die Sulfat-Oktohydrate, Oxyde und Fluoride bzw. die Anfangsglieder der Chloride; d. h. das Molekularvolumen fällt mit steigender Ordnungszahl des Kations. In der β-Reihe dagegen weicht die erhaltene Kurve von der der Oxyde usw. ab und gleicht eher der der Chloride; die Molekularräume von β-Dy_2S_3 und Er_2S_3 scheinen etwa gleich zu sein; vom Er_2S_3 zum Yb_2S_3 steigt das Molvolumen.

Tabelle 3

Molekularvolumina der Sesquisulfide

											Sc	64,4	
											Y	72,2	
											La	77,1	
Ce	73,9	Pr	72,2		Nd	72,1	61	—	Sm	68,2	Eu	—	Gd 66,7
Tb	—	Dy	α 65,0		Ho	—	Er	71,3	Tu	—	Yb	73,6	Cp —
			$\beta \geqslant$ 69,2										

Dieses Verhalten der β-Reihe in bezug auf Raumbeanspruchung und Röntgendiagramm zeigt, daß die letztgenannten drei Sulfide in ihrem Aufbau voneinander verschieden sein müssen. Man hat den Eindruck, als ob vom Dy^{+++} an, d. h. bei den kleinsten Ionen, die polarisierende Wirkung des Kations auf das Anion so groß würde, daß sie zum bestimmenden Faktor im Gitterbau wird und daß so ein stark individuelles Verhalten vorliegt. Es drängt sich hier ein Vergleich mit den Erdalkalihalogeniden auf. Bei diesen haben die Fluoride (wenig polarisierbares Anion!) die Gitteranordnung, die aus dem Radienverhältnis von Anion und Kation bei Annahme von nahezu starren Kugeln vorherzusagen ist[1]); bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden dagegen (stärkere Polarisierbarkeit des Anions) finden sich

[1]) Vgl. Goldschmidt, Ber. 60 (1927), 1270.

kompliziertere Strukturen[1]), deren Aufklärung zum großen Teil noch nicht gelungen ist.

Andererseits weisen die obengenannten Ähnlichkeiten in den Diagrammen der einzelnen Sesquisulfide der β-Reihe aber doch darauf hin, daß vom β-Dy_2S_3 zum Yb_2S_3 irgendwelche gesetzmäßige Änderungen erfolgen; es scheint denkbar, daß es sich um den allmählichen Übergang in eine bestimmte Struktur (Schichtengitter?) handelt. Dafür spricht, daß bei weiterer starker Verkleinerung des Kationenradius (Sc_2S_3) eine wesentliche Änderung in den Hauptlinien des Diagramms nicht mehr auftritt; beim Yb_2S_3 würde demnach die neue Gitterform ausgebildet sein und beim Sc_2S_3 bestehen bleiben. Dem entspricht auch, daß das Molvolumen vom Yb_2S_3 zum Sc_2S_3 nicht mehr ansteigt, sondern wieder fällt. Auch hierin verhalten sich die Chloride[2]), soweit man es bisher übersehen kann, ganz ähnlich.

Die Eigenschaften der Y-Verbindungen sind beim Chlorid[3]) und Sulfid die erwarteten. Beide sind in bezug auf das Molvolumen dem Dy- und Ho-Salz sehr ähnlich, genau wie es von Goldschmidt für das Oxyd und von v. Hevesy für das Sulfat-Oktohydrat festgestellt war; im Röntgenbild zeigt sich dementsprechend für Y_2S_3 eine Art Zwischenstellung zwischen dem Dy- und Er-Sulfid.

In der Tabelle 4 sind schließlich die Ionenradien-Quotienten zusammengestellt. Die Kristallart C der Oxyde tritt in einem recht großen Quotientenbereich (0,86 .. 0,63) auf. In etwa den gleichen Bereich fallen die Quotienten für die Sulfide der α-Reihe (0,70 . . . 0,62). Wir haben daraufhin vermutet, daß die Form α der Sulfide der der C-Form der Oxyde ähnlich wäre. Wenn auch entscheidende Schlüsse auf Grund von Pulveraufnahmen allein nicht gezogen werden können, so sind doch die Diagramme der α-Reihe der Sulfide von der Kristallart C der Oxyde (vgl. Fig. 3) so stark verschieden, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß diese Vermutung richtig ist.

---

[1]) Nur $SrCl_2$ hat Fluoritgitter.

[2]) Der von Klemm u. Rockstroh, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 248 gefundene Dichtewert für $ScCl_3$ 2,38—2,39 weicht von dem von Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1248 ermittelten (2,733) erheblich ab; nach schriftlicher Mitteilung von Herrn H. S. Lukens ist dieser Wert wegen eines Rechenfehlers auf 2,36 zu berichtigen, stimmt also mit dem hier erhaltenen befriedigend überein.

[3]) Der ziemlich erhebliche Unterschied zwischen den Dichtewerten für YCl_3, die von Klemm u. Rockstroh, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 248 u. Kleinheksel u. Kremers, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 959 erhalten wurden (2,67 bzw. 2,81), lassen vermuten, daß YCl_3 polymorph ist. Die eben erwähnte Ähnlichkeit von $DyCl_3$ und YCl_3 ergibt sich bei der Benutzung der beiden Dichtewerte in gleicher Weise.

Tabelle 4

Quotienten der Radien r von Anion und Kation

	Oxyd $r_{O^{-2}} = 1{,}32$			Sulfid $r_{S^{-2}} = 1{,}74$		Chlorid $r_{Cl^-} = 1{,}81$	
	A	*B*	*C*	*α*	*β*	*α*	übrige
La	0,92			**0,70**		**0,67**	
Ce	0,90			0,68		0,65	
Pr	0,88			0,67		0,64	
Nd	**0,87**	**0,87**		0,66		0,64	
61		—		—		—	
Sm		0,85	**0,85**	0,65		0,62	
Eu		0,85	0,85	0,65		0,62	
Gd		**0,84**	0,84	0,64		**0,61**	
Tb			0,82	0,63		(0,60)[1]	(0,60)[1]
Dy			0,81	**0,62**	**0,62**		**0,59**
Y			0,80		0,61		0,59
Ho			0,79		0,60		0,58
Er			0,79		0,60		0,57
Tu			0,79		0,60		0,57
Yb			0,76		0,57		0,55
Cp			0,75		0,57		**0,55**
Sc			**0,63**		**0,48**		**0,46**

Daß sowohl bei den Sulfiden wie auch bei den Chloriden das Dy-Salz den Gang der Molräume unterbricht und offenbar ein von den vorhergehenden Gliedern verschiedenes Gitter besitzt, darf nicht wundernehmen, da die Radien von S^{-2}- und Cl^--Ion nahezu gleich sind. Weitere Schlüsse aus den Radienquotienten zu ziehen, wird erst möglich sein, wenn man Genaueres über die Gitter weiß.

Schließlich sei noch auf ein Ergebnis allgemeinerer Art hingewiesen, das man aus Fig. 1 ablesen kann. Die absolute Abnahme des Molvolumens ist um so größer, je größer das Anion ist; die Differenz zwischen zwei benachbarten Verbindungen (z. B. $LaCl_3$ und $CeCl_3$) beträgt im Mittel bei den

Doppelnitraten	7,5 cm³	(= 1,0%)
Sulfat-Oktohydraten	1,6 „	(= 0,6%)
Sulfiden (α-Form)	1,3 „	(= 1,9%)
Chloriden (α-Form)	0,9 „	(= 1,5%)
Oxyden (Form C)	0,6$_4$ „	(= 1,4%)
Fluoriden	0,4$_6$ „	(= 1,4%)

Die prozentualen Änderungen sind von den Fluoriden bis zu den Sulfiden etwa die gleichen; erst bei den sehr großen Molräumen wird die prozentuale Abnahme kleiner.

Dieses Verhalten scheint für die Verbindungen mit geringem Molekularvolumen leicht zu verstehen; denn Ähnliches findet man

[1]) Gemisch von 2 Formen?

auch bei den Alkalihalogeniden, die im Kochsalzgitter kristallisieren. Die Differenzen im Molekularvolumen betragen z. B. zwischen

RbCl	und	LiCl	22,3 cm³	(72%)[1])
RbJ	,,	LiJ	26,4 ,,	(59%)
LiJ	und	LiCl	11,8 ,,	(46%)
RbJ	,,	RbCl	15,9 ,,	(31%)

d. h. die absolute Änderung ist um so erheblicher, je größer der gemeinsame Verbindungspartner ist.

Dies ist hier, wenn man Konstanz der Ionenradien annimmt, gittergeometrisch notwendig; denn die Raumdifferenz der Elementarbereiche zweier Verbindungen mit gleichem Anion (Radius b) und verschiedenen Kationen (Radien a_1 und a_2) beträgt

$$(a_1 + b)^3 - (a_2 + b)^3 = a_1^3 - a_2^3 + 3b(a_1^2 - a_2^2) + 3b^2(a_1 - a_2),$$

ist also um so erheblicher, je größer b ist.

Es müssen ähnliche Gründe gittergeometrischer Art sein, die das ganz ähnliche Verhalten der Lanthanidenreihe bedingen; für die Fluoride, Oxyde, Chloride und Sulfide dürfte diese Erklärung ausreichen. Wenn man aber bedenkt, daß der Gehalt der Doppelnitrate an Erdmetallen nur etwa 5% (volummäßig) beträgt, so ist es doch sehr merkwürdig, daß sich bei den Sulfat-Oktohydraten und Doppelnitraten solche große Unterschiede finden.

II. Magnetismus

Weiterhin sollte der Magnetismus der Sesquisulfide untersucht werden. Es ließ sich so entscheiden, ob es sich um salzartige Verbindungen handelte oder ob schon mehr legierungsähnlicher Charakter vorlag[2]). Im letzteren Falle würden sich wahrscheinlich, wie z. B. bei vielen Nitriden, Carbiden, Sulfiden usw. von Ti, V u. a., eine große Abweichung vom Ionenmagnetismus zeigen. Die Messungen (vgl. Tabelle 5) erwiesen, daß die Sulfide nahezu die gleichen Magnetonenwerte ergaben wie die Oxyde; damit ist erwiesen, daß sie als Salze aufzufassen sind. Allerdings ist der Magnetismus durchweg um eine Kleinigkeit höher (im Mittel 0,6 Weiss'sche Magnetonen), besonders beim Pr, Sm[3]) und Yb. Bei den sehr stark magnetischen

---

[1]) Bezogen auf das mittlere Molekularvolumen.

[2]) Über verschiedene Untersuchungen, die sich mit dieser Frage beschäftigen, wird demnächst berichtet werden.

[3]) Auch zwischen $SmBr_3$ und Sm_2O_3 hatten sich geringe Unterschiede ergeben; vgl. Klemm u. Rockstroh, Z. anorg. Chem. **176** (1928), 198.

Tabelle 5
Magnetismus der Oxyde und Sulfide. (Magnetonen nach Weiss)

	Oxyd			Sulfid	Differenz $R_2S_3 - R_2O_3$	Disulfid
	Cabrera	St. Meyer	hier gef.			
La	—	0	0	0	—	0
Ce	11,4		11,9[3])	12,1	+ 0,2	12,2
Pr	17,8	17,3	16,7	17,6	+ 0,9	—
Nd	18,0	17,5	17,4	17,9	+ 0,5	—
Sm	8,0	7,0	8,7	9,9	+ 1,2	—
Gd	40,0	40,2	40,0	40,1	+ 0,1	—
Dy	52,2	53,0	52,0	52,4	+ 0,4	—
Er	47,0	46,7	46,5	47,1	+ 0,6	—
Yb	$\geqslant$ 21,9[1])	23,0[2])	22,7[2])	23,7[2])	+ 1,0	—
				Gesamtmittel	+ 0,6	

Vertretern liegen allerdings die Unterschiede schon fast innerhalb der Fehlergrenzen unserer Meßmethode, so daß hier eine sichere Aussage nicht möglich ist.

III. Konstitution der Disulfide

Schließlich sollte die Frage nach der Konstitution der „Disulfide" geklärt werden. Verbindungen vom Typus MeS_2 sind bisher beim La, Ce, Pr und vielleicht beim Sm beobachtet worden. Für ihren inneren Aufbau ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten: es kann sich — wie bei den höheren Oxyden — um wahre Disulfide mit vierwertigem Metall oder auch, gemäß der Formulierung $M_2S_3 \cdot S$, um Polysulfide handeln. Der Entdecker der Disulfide, W. Biltz, hat der zweiten Auffassung den Vorzug gegeben, weil sich La_2S_4 nahezu ebenso leicht bildet wie Ce_2S_4, und weil sich ferner die Disulfide mit starker Säure unter Bildung von H_2S_2 — neben H_2S — zersetzen; von diesen Argumenten wird man dem ersten mehr Beweiskraft zubilligen müssen als dem zweiten.

Es ist recht merkwürdig, daß bei der Beständigkeit von $Ce(4)O_2$ das entsprechende $Ce(4)S_2$ nicht existiert, und es erschien uns erwünscht, den Polysulfidcharakter von $Ce_2S_3 \cdot S$ und $La_2S_3 \cdot S$ noch strenger zu beweisen. Dies konnte — nachdem der salzartige Charakter der Sulfide der Erden nachgewiesen war — leicht durch Bestimmung des Magnetismus geschehen. Für $Ce(4)S_2$ war Diamagnetismus[4]) zu erwarten (da Ce^{++++}) dieselbe Elektronenanordnung hat wie

[1]) Das Präparat enthielt wahrscheinlich etwas Cp.
[2]) Für den Cp-Gehalt korrigiert.
[3]) $Ce_2(SO_4)_3$.
[4]) CeO_2 ist auch tatsächlich als wahres Dioxyd diamagnetisch.

La^{+++}), für $Ce_2(3)S_3 \cdot S$ der gleiche Magnetismus wie für Ce_2S_3 (etwa 12 Weiss'sche Magnetonen). Entsprechend müßte $La(4)S_2$ paramagnetisch sein (wie z. B. $Cu(2)SO_4$], weil es keine vollbesetzte Edelgaskonfiguration besitzt, $La_2(3)S_3 \cdot S$ diamagnetisch.

Wie Tabelle 5 zeigt, ergaben die magnetischen Messungen einen eindeutigen Beweis für den Polysulfidcharakter; CeO_2 und CeS_2 sind also etwas durchaus Verschiedenes.

Raumchemisch fällt auf, daß die Volumvergrößerung bei der Bildung der Polysulfide aus den Sesquisulfiden verhältnismäßig klein ist (etwa 9 cm³; das Nullpunktsvolumen des Schwefels beträgt 15 cm³). Bei der Anlagerung von Polysulfidschwefel treten sonst Besonderheiten im raumchemischen Verhalten nicht auf; so ist die Differenz zwischen Rb_2S_5 und Rb_2S 56,4 cm³ [1]), also 14,1 cm³ pro Atom S; der Volumzuwachs von $K_2S_3O_6$ zu $K_2S_4O_6$ [2]) beträgt 15,7 cm³. In diesen Fällen wird also nahezu das Nullpunktsvolumen des Schwefels beansprucht. Der erheblich kleinere Volumzuwachs bei den Polysulfiden von La und Ce erinnert daran, daß bei legierungsartigen Sulfiden die Differenz bei verschiedenen S-Gehalten auch oft sehr klein ist; z. B. beträgt sie zwischen FeS_2 (23,9 cm³) und FeS (17,9 cm³) nur 6 cm³. Man könnte dies als Hinweis dafür ansehen, daß La_2S_4 und Ce_2S_4 nicht mehr ganz rein salzartig sind, sondern schon einen beginnenden Übergang zu den legierungsartigen Sulfiden darstellen.

Versuchsteil

Zur Darstellung der Sesquisulfide haben die meisten Autoren die Einwirkung von gasförmigem Schwefelwasserstoff auf die Sulfate bei Rotglut benutzt; nur Cleve und Matignon gingen zur Bereitung des Y_2S_3 bzw. Sm_2S_3 vom Chlorid aus. Dieses zweite Verfahren schien uns erhebliche Vorteile zu besitzen; denn bei der Einwirkung von H_2S-Gas auf die wasserfreien Sulfate entsteht Wasser, gegen das alle Sulfide bei hoher Temperatur sehr empfindlich sind. Infolgedessen bildet sich zuerst stets ein stark oxysulfidhaltiges Produkt, das dann meist nur durch sehr lange Einwirkung von H_2S (oft ist mehrtägiges Warten erforderlich) völlig in das reine Sulfid übergeführt werden kann. In

[1]) Nach den Tabellen von Landolt-Börnstein ist:

Rb_2S_5	$d = 3{,}62$;	$MV = 126{,}2$
Rb_2S	$d = 2{,}91$;	$MV = 69{,}8$
		56,4

[2]) Nach eigener Messung ist die Dichte von $K_2S_4O_6$ bei 25° 2,29, $MV = 132{,}0$ cm³; für $K_2S_3O_6$ fanden wir $d_4^{25} = 2{,}32$, $MV = 116{,}3$ cm³; die Differenz beträgt also 15,7 cm³.

einzelnen Fällen wird das anfänglich entstandene Me_2O_2S von H_2S bei 1000° kaum verändert; dies beobachtete z. B. W. Biltz[1]) bei Ce-freiem Pr, wir beim Y und Er.

Geht man dagegen vom wasserfreien Chlorid aus, so fällt diese Schwierigkeit weg, und es gelang durchweg, durch etwa zehnstündige Einwirkung von H_2S ganz oder nahezu oxydfreie Präparate zu erhalten. Der Weg über das Chlorid empfiehlt sich besonders dann, wenn man aus dem Oxyd durch Chlorieren im S_2Cl_2–Cl_2-Strome bequem und sicher oxydfreie Chloride erhalten kann. Dies ist bei den Erden der Fall, deren Chloride oberhalb von 700° schmelzen. Diese Methode empfahl sich also für alle untersuchten Elemente außer Y, Gd und Dy[2]). Hier muß man zur Reindarstellung der Chloride den mühsameren Weg über die Entwässerung des Hydrates beschreiten, der auch bei Verwendung von Unterdruck[3]) mindestens einen Tag und zudem ständige Aufsicht verlangt. Hier zog man daher den Weg über das Sulfat vor, der zwar langwierig ist, aber nicht die sorgfältige Einhaltung eines engen Temperaturbereiches verlangt.

Die Darstellung der Disulfide erfolgt zweckmäßig über das Sulfat. Bei einem Versuch, $Ce_2S_3 \cdot S$ aus $CeCl_3$ herzustellen, erhielten wir nur Ce_2S_3, obgleich die Temperatur erheblich unter dem Dissoziationsbereich des Disulfids, das von W. Biltz[4]) bestimmt worden ist, gehalten war. Die nachträgliche Überführung von Ce_2S_3 in $Ce_2S_3 \cdot S$ ist sehr zeitraubend. Es gelang uns zwar, durch mehrtägiges Erhitzen im H_2S-Strome bei 580° wieder 6,9% Polysulfidschwefel anzulagern, den vollen theoretischen Gehalt (7,9%) konnten wir jedoch auf diesem Wege nicht erreichen[5]).

Einzelheiten der Darstellung über das Chlorid. Die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde wurden im Porzellanschiffchen eingewogen und im Quarzrohr in üblicher Weise chloriert, was bei Verwendung von 1 bis 2 g in etwa 5 Stunden beendet war. Die Temperatur wurde dabei von 400° langsam bis zu einem Punkte gesteigert, der etwa 20° unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Chlorids lag; man erhielt so leicht gesinterte Präparate, die sich dann gut mit

[1]) W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **71** (1911), 427.

[2]) Die Schmelzpunkte fallen vom $LaCl_3$ (~ 860°) bis zum $TbCl_3$ (~ 600°) und steigen dann wieder zum $CpCl_3$ (~ 900°).

[3]) Kleinheksel u. Kremers, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 959; vgl. dazu aber Jantsch, Grubitsch, Hoffmann u. Alber, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 49.

[4]) W. Biltz, Ber. **41** (1908), 3341.

[5]) Auch W. Biltz hatte bei 2 Präparaten von Ce_2S_4, die bei 400° im H_2-Strom entschwefelt waren, in 3 bzw. 12 Stunden nur 4,8 bzw. 4,2% Wiederaufnahme von S erzielt.

H_2S umsetzten. Ein Schmelzen ist zu vermeiden, da dann die Einwirkung des H_2S nur an der Oberfläche erfolgt.

Nach dem Abkühlen auf 150° wurden die Cl_2- und S_2Cl_2-Reste mit CO_2 vertrieben und H_2S-Gas eingeleitet. Die ersten Versuche wurden mit einem Schwefelwasserstoff ausgeführt, der aus FeS und HCl im KIPP'schen Apparat erzeugt, mit KHS- und Chromoacetat-Lösung gewaschen und mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet war. Sie ergaben Mißerfolge; man erhielt Präparate mit zu wenig Sulfid- und bei den Disulfiden auch zu wenig Polysulfidschwefel. Es wurden daher weitere Versuche mit vorgelegtem Schwefelschiffchen angestellt; hier wurde der Polysulfidgehalt besser, die Präparate erhielten aber immer noch erhebliche Oxydmengen (5% und mehr). Offenbar enthielt also das H_2S-Gas als störende Beimengungen H_2[1]) und O_2.

Zu brauchbaren Präparaten gelangte man erst, als man H_2S benutzte, der vor der Verwendung verflüssigt war. Man benutzte hierzu eine Waschflasche aus dünnwandigem Glas, die mit 2 Normalschliffhülsen versehen war. Zum Kondensieren des H_2S mittels eines CO_2-Alkohol-Breies wurde sie mit einem Schliff an die Erzeugungsapparatur angesetzt und die Ableitung durch ein $CaCl_2$-Rohr vor der feuchten Atmosphäre geschützt. Wollte man den kondensierten H_2S verdampfen lassen, so verschloß man das Zuleitungsrohr mit einem Normalschliffstopfen und setzte das Ableitungsrohr auf den Normalkonus, der an die zur Darstellung des Sulfids dienende Apparatur angeschmolzen war[2]).

Um den verflüssigten H_2S mit bequem regelbarer Geschwindigkeit verdampfen zu lassen, benutzte man den von A. SIMON[3]) angegebenen Kryostaten mit flüssigem NH_3 als Siedeflüssigkeit[4]) und Alkohol als Badflüssigkeit. Man stellte die Temperatur auf einige Zehntelgrade über den Siedepunkt des H_2S ein. Dann geht die Verdampfung mit geeigneter Geschwindigkeit vor sich; eine besondere Feinregelung ist dadurch bequem möglich, daß man das Temperierbad verschieden hoch stellt, so daß also die Waschflasche mit dem flüssigen H_2S verschieden tief in das Bad eintaucht.

Die Sulfurierung erfolgte dann im allgemeinen so, daß man zunächst einige Stunden auf 500—600° erhitzte und dann die Temperatur über Nacht auf 600 bis 700° einstellte. Die Geschwindigkeit des Gasstroms betrug dabei etwa eine Blase pro Sekunde. Am nächsten Morgen erhitzte man dann noch einige Stunden auf 800—1000°, ließ im H_2S-Strome erkalten, machte sofort die Auswage, pulverte das Präparat und nahm die Analyse vor.

Bei der Darstellung über das Sulfat ging man von umkristallisierten Sulfathydraten aus und stellte daraus unter Beachtung der von O. BRILL[5]) gegebenen Zersetzungstemperatur die wasserfreien Sulfate dar. Diese wurden dann im Porzellanschiffchen eingewogen und in der gleichen Weise wie die Chloride sulfuriert.

---

[1]) Der H_2-Gehalt von H_2S aus techn. FeS beträgt oft 10—15%.

[2]) Es versteht sich von selbst, daß in der Apparatur alle Verbindungen durch Schläuche und Stopfen vermieden waren; soweit sich die Verbindungen nicht verschmelzen ließen, wurden Schliffe benutzt, die mit meta-Phosphorsäure gedichtet waren.

[3]) A. SIMON, O. FISCHER, R. GLAUNER u. L. EHLING, Ber. **60** (1927), 568.

[4]) Dieser Thermostat hat sich auch sonst bestens bewährt.

[5]) O. BRILL, Z. anorg. u. allg. Chem. **47** (1905), 464.

Zur Analyse wurde zunächst qualitativ auf Sulfat bzw. Chlorid geprüft; es ergab sich in den meisten Fällen höchstens spurenweise Reaktion auf diese Anionen.

Für die quantitative Analyse ergab schon die Auswage bei der Darstellung einen Anhalt, die bei guten Präparaten bei etwa 1 g Substanz innerhalb einiger Milligramm mit der berechneten übereinstimmte. Zur Bestimmung des Sulfidschwefels wurden 150 bis 200 mg Substanz in einem mit CO_2-Gas gefüllten Kolben von etwa 150 cm^3 Inhalt mit 30 cm^3 H_2O und dem gleichen Volumen 2 n-H_2SO_4 versetzt und der gebildete H_2S durch einen langsamen CO_2-Strom durch zwei mit 2%iger $AgNO_3$-Lösung beschickte Peligotrohre geleitet; gegen Ende der Zersetzung vertrieb man etwaigen noch in Lösung gehaltenen H_2S durch kurzes Aufkochen. Die Wägung des in einem Filtertiegel aufgefangenen und bei 120° getrockneten Ag_2S bzw. die Resttitration nach Volhard ergab den Gehalt an sulfidischem Schwefel. Parallelbestimmungen zeigten, daß die erhaltenen Werte auf mindestens 0,2% zuverlässig sind.

Den Gehalt an Polysulfidschwefel erhielt man durch Wägung des im Zersetzungskolben abgeschiedenen und in einem Filtertiegel gesammelten, bei 80° getrockneten Schwefels. Diese Bestimmung ergab meist zu niedrige Werte, weil der Schwefel Neigung hat, kolloidal in Lösung zubleiben. Es wurde wiederholt beobachtet, daß sich beim Einengen des Filtrates noch nachträglich Schwefel ausschied. Aus diesem Grunde darf es nicht wundernehmen, daß die erhaltenen Werte ziemlich stark schwanken und den theoretischen Wert nicht immer erreichen.

Es war uns daher sehr angenehm, daß Herr cand. chem. H. Löffler, der zur Zeit hier unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Geilmann eine Untersuchung über eine neue Bestimmungsmethode des Schwefels in Sulfiden ausführt, unsere Präparate auf einem unabhängigen Wege analysierte. Die angewandte Methode besteht darin, daß das Präparat bei einer allmählich bis auf 1000° gesteigerten Temperatur im O_2-Strom verbrannt wird. Das gebildete SO_2–SO_3-Gemisch wird in 5%ige NH_3-Lösung, die mit H_2O_2 versetzt ist, geleitet und als $BaSO_4$ bestimmt. Der Rückstand war bei Sc- und Ce-Sulfiden reines Oxyd, in allen anderen Fällen basisches Sulfat von der Zusammensetzung $Me_2(SO_4)_3 \cdot 2Me_2O_3$[1]); dieses wurde mit Königswasser aufgeschlossen. Es zeigte

[1]) Es fällt auf, daß auch hier basische Verbindungen, die 2 Mole Oxyd auf 1 Mol Sulfat enthalten, offenbar besonders beständig sind. Bei der Darstellung der Sulfide tritt die entsprechende Stufe $Me_2S_3 \cdot 2Me_2O_3$ ebenfalls häufig als schwer veränderbares Zwischenprodukt auf, wenn man vom Sulfat ausgeht; ebenso pflegt man die basischen Chloride MeOCl zu formulieren.

sich, daß bei den Sesquisulfiden die auf diese Methode erhaltenen S-Werte mit den unsrigen sehr gut übereinstimmten. Bei den Polysulfiden ergab der von Herrn Löffler erhaltene Wert für den Gesamt-

Tabelle 6

Übersicht über die erhaltenen Präparate

Präparat	Nummer	Hergestellt aus	Analyse: Berechnete Zusammensetzung			Analyse: Gefunden Zusammensetzung		
			Sulfid-S	Polysulfid-S	Metall	Sulfid-S	Polysulfid-S	Metall
La_2S_4	I	Sulfat	23,7	7,9	68,4	23,1	7,0	—
	II	,,				23,3	7,1 [9])	68,8
Ce_2S_4	I	,,	23,6	7,9	68,6	23,2	8,2	—
	II	,,				23,1; 23,0	8,2; 7,3 [9])	68,6
	IV	,,				23,3	7,3	68,6
La_2S_3	I	Chlorid	25,7	—	74,3	25,0	—	74,3
	II	Sulfat				24,8	—	—
Ce_2S_3	I	Chlorid	25,6	—	74,4	25,7	—	74,4
	II	,,				25,1; 25,1	—	—
	III	,,				25,0	—	—
	IV	,,				24,4	>0,2	74,2
Pr_2S_3	I	,,	25,4	—	74,6	25,5; 25,4	—	—
	II	,,				25,2	—	—
	III	,,				25,1; 25,0;	—	75,1
	IV	,,				23,5	—	76,0
	V	,,				24,1	—	—
	VI	,,				22,8 [1]); 25,2 [2])	—	—
Nd_2S_3	I	,,	25,0	—	75,0	24,7	—	75,1
	II	,,				24,7	—	75,0
Sm_2S_3 [3])		Sulfat	24,2	—	75,8	23,9; 23,8	—	76,1; 75,9
Gd_2S_3		,,	23,4	—	76,6	23,5; 23,6	—	77,1; 77,2
Dy_2S_3	I	Chlorid	22,8	—	77,2	22,5 [4])	—	76,9; 77,0
						22,5 [5])	—	77,2
	II	Sulfat				22,9	—	76,9
Er_2S_3		Chlorid	22,3	—	77,7	22,1	—	77,5
Yb_2S_3		,,	21,7	—	78,3	21,4	—	77,3
Sc_2S_3		,,	51,6	—	48,4	50,7 [6])	—	—
						50,9 [7])	—	—
Y_2S_3		,,	34,9 [8])	—	65,1 [8])	33,8	—	—

[1]) Vorderer Teil (gelb). [2]) Hinterer Teil (braun).
[3]) Nach Klemm u. Rockstroh. [4]) Gelbe Form mit wenig violetter.
[5]) Aus der gelben Form durch Tempern erhalten.
[6]) Enthielt noch etwas Chlorid.

schwefel nach Abzug unserer Werte für den Sulfidschwefel nahezu genau die theoretischen Werte an Polysulfidschwefel. Näheres ist aus Tabelle 6 zu ersehen.

Tabelle 6

(Analysen- und Dichtewerte)

Analyse		Dichtemessung						
Gesamtschwefel (LÖFFLER)	Sulfid- bzw. Polysulfidgehalt	Einwage g	Verdrängtes Petr.	Petrol.-Dichte	d_4^{25}	d_4^{25} f. d. Oxydgehalt korr.	$MV_{korr.}$	MV wahrscheinl. Wert
—	97,5	0,8700	0,1455	0,8060	4,82	4,77	85,2	85,4
31,6; 31,5	98,4	1,3919	0,2310	0,8060	4,86	4,74	85,6	
—	98,3	1,2944	0,2107	0,8060	4,95	4,92	83,4	83,5
31,2; 31,4	97,4	1,0957	0,1787	0,8060	4,94	4,88	83,7	
	98,4	—	—	—	—	—	—	
—	97,3	1,7420	0,2866	0,8060	4,90	4,85	77,1	77,1
—	96,0	1,9546	0,3198	0,8060	4,93	4,87	76,8	
—	100	1,7816	0,2819	0,8072	5,10	5,10	73,8	73,9
25,4; 25,2	98,1	1,1521	0,1814	0,8060	5,12	5,08	74,0	
—	97,7	1,1230	0,1762	0,8060	5,13	5,10	73,8	
		1,2527	0,1960	0,8060	5,15			
25,8; 25,2 25,8	~95	0,7956	0,1243	0,8060	5,15	(5,06)	(74,3)	
25,5; 25,6	100	1,5864	0,2445	0,8060	5,23	5,23	72,3	72,2
		1,5605	0,2406	0,8060	5,23			
—	98,9	1,4009	0,2145	0,8060	5,26	5,25	72,0	
—	98,3	1,6752	0,2617	0,8060	5,15	(5,14)	(73,5)	
		1,6527	0,2572	0,8060	5,18			
—	93,4	1,4381	0,2273	0,8060	5,10	(4,97)	(76,1)	
		1,4276	0,2247	0,8060	5,10			
—	94,7	1,2783	0,1934	0,8060	5,33	5,25	72,0	
		1,4412	0,2172	0,8060	5,35			
—	—	—	—	—	—	—	—	—
24,9; 24,7	98,8	1,8403	0,2769	0,8060	5,36	5,34	72,1	72,1
—	98,8	1,2631	0,1898	0,8060	5,36	5,34	72,1	
—	98,5	1,0497	0,1451	0,8040	5,82	5,82	68,2	68,2
		1,1830	0,1621	0,8040	5,87			
—	100	1,0006	0,1312	0,8072	6,16	6,16	66,7	66,7
—	98,5	1,1527	0,1525	0,8060	6,09	6,08	69,2	⩾69,2
—	98,5	0,4815	0,0596	0,8072	6,52	6,50	64,7	65,0
—	100	0,7942	0,0988	0,8072	6,47	6,47	65,0	
		0,7604	0,0948	0,8072	6,47			
—	99,0	1,0410	0,1385	0,8060	6,06	6,05	71,3	71,3
		1,0228	0,1352	0,8060	6,09			
—	98,6	1,1749	0,1557	0,8060	6,08	6,02	73,6	73,6
50,1; 50,2	98,2	0,7396	0,2076	0,8060	2,88	2,89	64,5	64,4
		0,7260	0,2038	0,8060	2,88			
—	98,6	0,6990	0,1943	0,8060	2,91	2,90	64,3	
		0,6927	0,1922	0,8060	2,91			
33,5	97	0,7725	0,1613	0,8060	3,87	3,82	72,2	72,2
		0,7634	0,1597	0,8060	3,86			

[7]) Das vorstehende Präparat nochmals im H_2S-Strome auf 1000° erhitzt; chloridfrei, aber etwas oxydhaltig. [8]) Für ein Molekulargewicht 89,8.

[9]) Differenz des Sulfid-S gegen den Gesamt-S nach LÖFFLER: La_2S_4 II 8,2; Ce_2S_4 II 8,2.

Zur Bestimmung der seltenen Erden wurde aus der schwefelsauren, heißen Lösung mit heißer Ammoniumoxalatlösung grob kristallin gefällt und durch Zutröpfeln von NH_3-Wasser zu der siedenden Lösung eben neutralisiert. Es war notwendig, mit kleinem Volumen, 100—150 cm³, zu arbeiten und zur vollständigen Ausfällung über Nacht stehen lassen. Das Oxalat wurde in üblicher Weise bei schwacher Rotglut zersetzt und vor der Wägung auf 1100° geglüht. Wegen der kleinen Einwage ist die Bestimmung nur auf 0,2—0,3% genau; beim Yb wurden sowohl hier als auch bei anderer Gelegenheit meist etwas zu niedrige Werte erhalten.

Besprechung der Präparate im einzelnen

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

1. Disulfide. La_2S_4 und Ce_2S_4 wurden ohne Schwierigkeit nach den Angaben von W. Biltz erhalten. Die Farbe war goldgelb bzw. tabakbraun.

2. Sesquisulfide. La_2S_3 wurde über das Chlorid und aus dem Sulfat dargestellt. Die Farbe war hellgelb, wurde aber in einem Falle hellorange, als man zur Verbesserung des Schwefelgehaltes 10 Stunden im H_2S-Strom auf 1000° erhitzte. Unter dem Mikroskop ließ sich erkennen, daß in allen Fällen stark reflektierende, undurchsichtige hexagonale Säulen vorlagen, scheinbar handelt es sich um eine Pseudomorphose vom Lanthansulfat zum Sulfid. La_2S_3 scheint besonders empfindlich gegen Spuren von Feuchtigkeit zu sein; denn es gelang uns nie, völlig oxydfreie Präparate zu erhalten; auch W. Biltz hat den theoretischen Schwefelgehalt nicht erreicht.

Ce_2S_3 ist im reinen Zustande schwarz-violett, wie Muthmann und Stützel angeben, nicht rot, wie W. Biltz fand. Rote Töne findet man nur bei Präparaten, die etwas Oxyd enthalten, wie man sie fast immer erhält, wenn man vom Sulfat ausgeht. Es genügen schon Beimengungen von 2 bis 4% Oxyd, um völlig einheitlich zinnoberrote Produkte zu erhalten. Die Verhältnisse liegen hier scheinbar ähnlich wie bei den gelben Praseodymsulfidpräparaten, über die S. 127 ausführlich berichtet ist, daß nämlich die Beimengung von sehr wenig Oxysulfid zu einer neuen Kristallform mit völlig veränderter Farbe führt.

Pr_2S_3 und Nd_2S_3 erhielt man aus dem Chlorid ohne Schwierigkeiten; beide sehen in reinem Zustande dunkelbraun aus; enthält Pr_2S_3 merklich Mengen Oxyd (die Grenze liegt zwischen 2 und 5%), so ist es, wie die Tabelle S. 127 zeigt, rein gelb.

Sm_2S_3: Der Vollständigkeit halber seien hier die Angaben von W. Klemm und J. Rockstroh kurz wiederholt: Die Herstellung erfolgte aus dem Sulfat durch langwierige Reduktion m it H_2S (5 Tage). Das Gewicht fiel zunächst erheblich unter den berechneten W ert und stieg dann wieder langsam bis zu diesem. Die Farbe ging von gelb bis rosa in schmutzigbraungelb und weiterhin braun über. Bei langdauerndem Erhitzen auf 600° erhielt man ein polysulfidhaltiges Produkt.

Gd_2S_3 wurde in völlig gleicher Weise wie Sm_2S_3 erhalten; der Verlauf der Farben und Gewichtsänderungen war der gleiche wie beim Sm.

Auch Dy_2S_3 ließ sich aus dem Sulfat herstellen; auch hier fand man die gleichen Farbänderungen während der Sulfurierung. Versuchte man dagegen vom Chlorid auszugehen, so ergaben sich Schwierigkeiten, weil die Chlorierung mit S_2Cl_2–Cl_2 unterhalb des Schmelzpunktes meist unvollkommen ist, so daß infolgedessen die erhaltenen Sulfide meist oxydhaltig waren. Nur in einem Falle gelang es, über ein so hergestelltes Chlorid ein einwandfreies Sulfid zu erhalten; dieses Präparat sah gelbbraun aus, enthielt aber auch violette Teile; seine Dichte war erheblich niedriger als die des braunvioletten Sulfids, das man aus dem Sulfat erhalten hatte. Die Annahme lag also nahe, daß es sich um zwei verschiedene Formen handelte. Dies wurde einmal durch das Röntgendiagramm bestätigt (vgl. Fig. 3). Ferner gelang es, das gelb-braune Sulfid durch Erhitzen auf 1000° in das braunviolette umzuwandeln; Dichte und Röntgenbild entsprachen jetzt völlig dem Produkt aus dem Sulfat.

Es gelang nicht, die violette Form in die gelbe zurückzuverwandeln. Man versuchte dies durch 6-stündiges Erhitzen des im Vakuum in ein Quarzröhrchen eingeschmolzenen violetten Präparats auf 200, 400, 600 und 800°, wobei jedesmal nach dem Erhitzen abgeschreckt wurde. Farbänderungen traten jedoch nicht auf. Ob eine monotrope Modifikation vorliegt oder Enantiomorphie mit sehr langsamer Umwandlungsgeschwindigkeit, muß dahingestellt bleiben.

Es ist nach diesen Ergebnissen sehr merkwürdig, daß wir überhaupt die gelbe Form von Dy_2S_3 teilweise erhalten haben, obwohl die Temperatur während der Darstellung für 1—2 Stunden 950° erreicht hatte. Wir haben dann noch mehrfach versucht, aus einem durch Entwässerung des Chloridhydrats dargestellten Chlorid die gelb-braune Form frei von der violetten zu erhalten; obwohl wir dabei mit der Temperatur 700° nicht überschritten, bestand trotzdem das Präparat fast immer nur aus der violetten Form.

Er_2S_3 und Yb_2S_3 ließen sich ohne Schwierigkeiten aus den Chloriden erhalten. Die Farbe des ersteren war gelbweiß (hellocker), die des letzteren leuchtend gelb. Durch Erhitzen auf 1000° wurde die Farbe von Er_2S_3 nicht verändert.

Die Umsetzung von $Er_2(SO_4)_3$ mit H_2S-Gas führte zu einem blaßrosa gefärbten Produkt, das der Formel Er_2O_2S entsprach und sich beim nochmaligen Erhitzen im H_2S-Strome nicht merklich veränderte.

Anhang. Sc_2S_3 erhielt man leicht aus dem Chlorid, das bei der Darstellung aus dem Oxyd im Cl_2–S_2Cl_2-Strome zu einer schön kristallinen Masse aus dem Schiffchen in das Quarzrohr sublimiert war; das Sulfid sah leuchtend gelb aus, enthielt aber noch etwas Chlorid. Nach einer nochmaligen Behandlung im H_2S-Strom bei 1000° war das Sulfid zwar chloridfrei, enthielt aber dafür etwas Oxyd.

Y_2S_3 ließ sich aus dem Sulfat nicht darstellen; man erhielt nur das nahezu farblose Y_2O_2S. Man stellte Y_2S_3 daher über das Chlorid dar, das durch Entwässern von Chloridhydrat im HCl-Strome bei Unterdruck erhalten wurde und sich klar in Wasser löste, also oxydfrei war. Das Sulfid scheint — wie La_2S_3 — gegen Wasserspuren besonders empfindlich zu sein, denn unser Präparat enthielt etwa 3% Oxyd; die Farbe war etwas heller gelb als die von Sc_2S_3. Wegen der geringen Reinheit unseres Y-Präparats verzichteten wir auf Versuche, zu völlig oxydfreiem Sulfid zu kommen.

Messungen: Zur Bestimmung der Farbe der Sulfide wurden die Pulver auf Papier in dünner Schicht ausgebreitet und mit Tafeln des Ostwald'schen 24teiligen Farbkreises verglichen. Man stellte fest, daß mehrere Beobachter dabei zu praktisch gleichen Ergebnissen kamen. Bemerkenswert erscheint, daß bei verschiedenen Präparaten eines Stoffes nur der Weiß- und Schwarzgehalt geringen Schwankungen unterworfen war, während der Farbton derselbe blieb. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Dichten wurde die im hiesigen Laboratorium übliche Methode mit Petroleum als Sperrflüssigkeit benutzt.

Die Zahlen für die einzelnen Dichte-Messungen sind in Tabelle 6 neben die zugehörigen Analysen gestellt. Bei einer Reihe von Präparaten war es notwendig, den Oxydgehalt zu berücksichtigen. Es zeigte sich, daß man unter Benutzung der Mischungsregel bei verschiedenen Oxydgehalten praktisch übeinstimmende Werte für das reine Sulfid erhielt, wenn der Oxydgehalt nicht sehr groß war. Wir glauben, daß die als Mittel der besten Präparate angegebenen „wahrscheinlichsten" Werte in der 2. Dezimale nur um wenige Einheiten unsicher sind.

Die Röntgenaufnahmen erfolgten mit Cu–K-Strahlung (Haddingröhre), 30—40 kV, 11 mA, 3—5 Stunden Belichtungszeit.

Die magnetischen Messungen wurden nach der schon mehrfach beschriebenen Methode[1]) durchgeführt und sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Wegen der großen Unterschiede des Magnetismus wurde mit verschiedenen Polabständen des Magneten (0,9—1,9 cm) gemessen. Als Eichsubstanzen dienten Hg und eventuell als sekundäre Basis Nd_2O_3 und Dy_2O_3. Man überzeugte sich, daß auch bei dem am stärksten magnetischen Material (Dy_2S_3) bei einer Erhöhung der Schichthöhe im Röhrchen von 5,5 auf 6,5 cm der gleiche χ-Wert erhalten wurde. Die erhaltenen Magnetonenzahlen dürften in der ersten Dezimale nur um wenige Einheiten unsicher sein.

Zum Schluß haben wir einer großen Reihe von Personen und Behörden unseren herzlichsten Dank auszusprechen: Material überließen uns auf Vermittlung von Herrn Direktor Peters die Auer-Gesellschaft, ferner Herr Prof. G. Jantsch, Graz, und vor allem der inzwischen verstorbene Freiherr Auer v. Welsbach; für die Beschaffung der magnetischen Meßeinrichtung danken wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Vor allem aber sind wir Herrn Prof. W. Biltz für sein stets förderndes Interesse und die Überlassung von Mitteln und wertvollen Präparaten des Instituts zu größtem Dank verpflichtet.

[1]) Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 196.

Tabelle 7

Magnetische Messungen

Präparat	Eichsubstanz	Amp.[1])	F_n mg [1])	$F_{\text{Subst.}}$ mg [1])	ϱ [1])	$\chi \cdot 10^6$ [1])	$\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^6$ [1])	n[1]) (Magnetonen nach Weiss)
La_2S_4 I	Hg ($\varkappa = 2{,}58 \cdot 10^{-6}$)	1	− 0,229	− 0,033	1,44	− 0,26	− 52	—
		2	− 0,852	− 0,128		− 0,27		
„ II	Hg	1	− 0,229	− 0,028	1,27	− 0,24	− 49	—
		2	− 0,852	− 0,102		− 0,24		
La_2O_3	Hg	1	− 0,229	− 0,013	1,58	− 0,09	− 20	—
		2	− 0,852	− 0,075		− 0,10		
La_2S_3 I	Hg	1	− 0,229	− 0,006	2,30	− 0,03	(− 6)	—
		2	− 0,852	− 0,074		− 0,10	− 19	
„ II	Hg	1	− 0,229	− 0,005	2,29	− 0,02	(− 5)	—
		2	− 0,852	− 0,074		− 0,10	− 19	
Ce_2S_4 II	Hg	1	− 0,090	+ 0,455	1,08	+12,0	+ 2470	11,9
		2	− 0,331	+ 1,694		+12,1		
„ III	Hg	1	− 0,090	+ 0,567	1,28	+12,6	+ 2640	12,3
		2	− 0,331	+ 2,188		+13,2		
CeO_2	Hg	1	− 0,090	− 0,003	1,06	− 0,08	− 14	—
		2	− 0,331	− 0,005		− 0,04	− 7	
$Ce_2(SO_4)_3$	Hg	1	− 0,090	+ 0,429	1,49	+ 8,2	+ 2460	11,9
		2	− 0,331	+ 1,647		+ 8,6		
Ce_2S_3 II	Hg	1	− 0,090	+0,999	2,18	+13,1	+ 2520	12,0
		2	− 0,331	+ 3,895		+13,8		
Pr_2O_3	Hg	1	− 0,090	+ 1,170	1,13	+29,4	+ 4860	16,7
Pr_2S_3 I	Hg	1	− 0,090	+ 2,586	2,55	+28,8	+ 5450	17,7
„ III	Hg	1	− 0,090	+ 2,362	2,47	+28,5	+ 5370	17,6
„ IV	Hg	1	− 0,090	+ 1,835	1,86	+28,1	+ 5330	17,5
„ V	Hg	1	− 0,090	+ 1,779	1,76	+28,8	+ 5430	17,7
Nd_2O_3	Hg	1	− 0,090	+ 1,432	1,30	+31,3	+ 5250	17,4
Nd_2S_3 I	Hg	1	− 0,090	+ 2,550	2,50	+29,1	+ 5570	17,9
„ II	Hg	1	− 0,090	+ 2,626	2,60	+28,7	+ 5520	17,9
Sm_2O_3	Hg	1	− 0,235	+ 0,960	1,45	+ 7,3[2])	+ 1290	8,7
		2	− 0,854	+ 3,601		+ 7,5		
Sm_2S_3	Hg	1	− 0,235	+ 1,023	1,34	+ 8,1	+ 1690	9,9
		2	− 0,854	+ 3,781		+ 8,5		

[1]) Es bedeuten: Amp. = Stromstärke des Elektro-Magneten; F_n = der auf die Vergleichssubstanz ausgeübte Zug; $F_{\text{Subst.}}$ = desgl. für die zu untersuchende Substanz; ϱ = scheinbare Dichte; χ die magnetische Susceptibilität pro g gemäß $\chi = \frac{F_{\text{Subst.}}}{F_n} \cdot \frac{\chi_n \cdot \varrho_n}{\varrho_{\text{Subst.}}}$; $\chi_{\text{Mol.}}$ = molekulare Suszeptibilität (auf 1 Atom Erdmetall im Molekül bezogen); n = Magnetonen nach Weiss.

[2]) Klemm u. Rockstroh fanden an dem gleichen Präparat $\chi = 5{,}7$, $n = 7{,}6$; für diese Abweichung wissen wir keine Erklärung.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Präparat	Eichsubstanz	Amp.	F_n mg	$F_{\text{Subst.}}$ mg	ϱ	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^6$	n (Magnetonen nach Weiss)
Gd_2O_3	Dy_2O_3 ($\chi = 25{,}1 \cdot 10^{-6}$) ($\varrho_n = 1{,}71$)	1	+ 3,329	+ 1,152	0,98	+152	+27600	39,9
		1	+ 3,329	+ 1,152	0,98	+152	+27600	39,9
Gd_2S_3	desgl.	1	+ 3,329	+ 2,719	2,60	+135	+27600	39,9
		1	+ 3,329	+ 2,628	2,49	+136	+28000	40,2
Dy_2O_3	Nd_2O_3 ($\chi = 31{,}6 \cdot 10^{-6}$) ($\varrho_n = 1{,}47$)	1	+ 0,840	+ 6,629	1,46	+251	+46800	52,0
		1	+ 0,840	+ 6,353	1,40	+251	+46800	52,0
Dy_2S_3	desgl.	1	+ 0,840	+ 6,923	1,68	+228	+48200	52,7
		1	+ 0,840	+ 7,444	1,84	+224	+47200	52,1
Er_2O_3	desgl.	1	+ 0,840	+ 6,923	1,97	+194	+36900	46,2
		1	+ 0,840	+ 7,270	2,03	+198	+37800	46,7
Er_2S_3	desgl.	1	+ 0,840	+ 6,168	1,91	+179	+38600	47,1
		1	+ 0,840	+ 6,287	1,94	+179	+38600	47,1
Yb_2O_3	Hg	1	− 0,090	+ 1,566	1,09	+41,5	+ 8400	22,0
		2	− 0,331	+ 6,181		+43,6		
Yb_2S_3	Hg	1	− 0,090	+ 1,801	1,26	+40,6	+ 9150	22,9
		2	− 0,331	+ 6,855		+42,1		

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Disulfide von Lathan und Cer, sowie die Sesquisulfide von Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium und Ytterbium dargestellt, eine Reihe davon erstmalig.

2. Die erhaltenen Präparate wurden durch Röntgendiagramme, Farbbestimmungen, Dichtemessungen und Bestimmung des Magnetismus charakterisiert.

3. Die Ergebnisse sind kurz die folgenden:

a) Nach Farbe und Röntgendiagramm lassen sich bei den Sesquisulfiden eine α-Reihe (La-Dy) und eine β-Reihe (Dy-Yb, Y, Sc) unterscheiden; in der α-Reihe fallen die Molekularvolumina (Lanthaniden-Kontraktion), in der β-Reihe zeigt sich ein unregelmäßiges Verhalten.

b) Nach dem magnetischen Verhalten sind alle untersuchten Sesquisulfide als Salze anzusprechen.

c) Für die Disulfide wurde der Polysulfidcharakter sichergestellt.

Hannover, *Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1930.

Graphit und Graphitsäure

Von Heinrich Thiele

Mit 2 Figuren im Text

Bei der Oxydation von Graphit mit Salpetersäure und Chlorat erhielt zuerst Brodie[1]) eine eigentümliche Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, die er Graphitsäure nannte. In der Folge ist dann dieser Körper häufig untersucht worden[2]), ohne daß aber bisher eine befriedigende Kenntnis seiner quantitativen Zusammensetzung erlangt worden wäre[3]). So wird die Formel der Graphitsäure von den verschiedenen Autoren in den Veröffentlichungen und Lehrbüchern ganz verschieden angegeben.

Die Graphitsäure besteht aus hexagonalen, optisch einachsigen, dünnen Täfelchen oder Blättchen, die eine negative Doppelbrechung, eine Eigendoppelbrechung zeigen[4]). In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und Auftreten von sehr lockerer, tiefschwarzer Kohle. Sie ist lichtempfindlich, zieht Wasser aus der Luft an und hält Stoffe, die bei der Darstellung zugegen waren, wie z. B. Kaliumsulfat usw., sehr fest. Mit verschiedenen Reduktionsmitteln läßt sie sich zu graphitähnlichen Stoffen reduzieren. Bei weiterer Oxydation geht sie völlig in Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ über. Die Farbe der Graphitsäure wird als grün, gelb und bräunlich mit den Zwischenstufen gelbgrün, bräunlichgelb usw. beschrieben.

Die vorliegende Arbeit hatte die eingehende Erforschung der besonderen Eigenschaften, quantitativen Zusammensetzung und Formel der Graphitsäure zur Aufgabe. Beim Arbeiten mit diesen Substanzen muß man ihre soeben erwähnten Eigenschaften weitgehend berücksichtigen. Dies muß besonders betont werden, weil

[1]) Brodie, Lieb. Ann. **114** (1860), 6.

[2]) Kohlschütter u. Haenni, Z. anorg. u. allg. Chem. **105** (1919), 121; dort auch weitere Literatur.

[3]) Kautsky u. Herzberg, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 87: „Die durch feinverteilten Graphit bräunlich gefärbte Graphitsäure gilt nicht als einheitlicher Körper."

[4]) Weinschenk, Z. Kristallogr. **28** (1897), 291.

es bisher vielleicht nicht in dem erforderlichen Maße geschehen ist. Zu beachten ist die Empfindlichkeit gegen höhere Temperatur und reduzierende Agentien, die Unlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln sowie das betächtliche Adsorptionsvermögen. Die Stoffe, die bei der Darstellung zugegen sind, werden durch Adsorption ziemlich festgehalten. Da ein Reinigen durch Umkristallisieren oder Destillieren nicht möglich ist, kann die Graphitsäure nur durch Auswaschen von den löslichen und durch Abpumpen und Erwärmen im Vakuum von den verdampfbaren Begleitstoffen befreit werden. Temperaturen über 100° sind dabei zu vermeiden. Als Waschflüssigkeiten können nur solche Flüssigkeiten dienen, die keine reduzierenden Eigenschaften haben und — wie wir später sehen werden — nicht stark wasserentziehend wirken. Wenn die Graphitsäure endlich in reiner Form vorliegt, darf sie nicht mit feuchter Luft in Berührung kommen, weil sie Wasserdampf und Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Die von allen Verunreinigungen völlig befreite, reine Graphitsäure wurde dann häufig nach zwei verschiedenen Methoden analysiert. Dabei haben sich bei bestimmten Bedingungen immer übereinstimmende Werte ergeben. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff zu Wasserstoff war in allen Fällen wie 2:1:1.

Darstellung und Reinigung

Die Darstellung der Graphitsäure geschieht am besten nach der Methode von STAUDENMAIER[1]). Der Graphit wird in einem Gemisch von einem Raumteil Salpetersäure mit zwei Raumteilen Schwefelsäure durch allmähliches Zufügen von gepulvertem Kaliumchlorat zu Graphitsäure oxydiert. Nach dieser Vorschrift geht aber die Oxydation zu einem großen Teil über die Graphitsäure hinweg zur Mellithsäure. Nur ungefähr die Hälfte der erhaltenen Substanz besteht aus Graphitsäure, das übrige ist Mellithsäure bzw. mellithsaures Kalium. Es ist besser, das Chlorat in kleineren Teilen und größeren Zwischenräumen einzutragen. Die Menge der Mellithsäure beträgt dann nur einige Prozent der Gesamtsubstanz. Außerdem ist die Farbe der Graphitsäure viel reiner und leuchtender, weil die Oxydation gleichmäßiger erfolgt. Allerdings beansprucht diese Art der Darstellung eine etwas längere Zeit. Die Temperatur bei der Darstellung soll 25—30° betragen, denn bei zu hoher Temperatur entweicht das Chlordioxyd zu schnell, es bildet sich zu viel Mellithsäure und die Farbe der Graphitsäure ändert sich, während bei zu tiefer Tem-

[1]) STAUDENMAIER, Ber. **31** (1899), 1481.

peratur die Oxydation zu langsam verläuft (das Chlorat bleibt fast unangegriffen). Die elektrolytische Oxydation bot für unseren Zweck keine Vorteile.

Die Art des Oxydationsmittels ist auf die chemische Zusammensetzung des Produkts ohne Einfluß. Ob man mit Kaliumchlorat und Salpetersäure oder mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure oder mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oxydiert, immer erhält man Stoffe mit analogen Eigenschaften. Die Farben der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Proben sind aber nicht die gleichen. Aus diesem Grunde nahm man früher an, daß durch Oxydation mit einem anderen Oxydationsmittel anders zusammengesetzte Produkte entstehen. Es wurde gefunden, daß ein Farbunterschied bei den verschiedenen Methoden der Darstellung dadurch zustande kommt, daß dabei mit mehr oder minder starken Säuren gearbeitet bzw. ausgewaschen wird. Auf den wechselnden Wassergehalt der Oxydationsmittel oder der Waschflüssigkeiten sind die Farbunterschiede der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Graphitsäuren zurückzuführen, wie sich leicht zeigen läßt. Ebenso konnte festgestellt werden, daß die Häufigkeit des Oxydierens die chemischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Formel der Graphitsäure nicht ändert, selbst wenn die Oxydation viele Male hintereinander wiederholt wird. (Voraussetzung ist, daß man immer die Verunreinigungen völlig durch Auswaschen entfernt.) Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor. Einzelne Proben von Graphitsäure wurden verschiedene Male hintereinander oxydiert und nach dem 2., 3., 4. und 5. Oxydieren analysiert. Die bei diesen Analysen aus mehreren Bestimmungen erhaltenen Durchschnittswerte sind so zusammengestellt, daß die Zahlen der ersten Spalte angeben, wie oft die betr. Proben oxydiert wurden:

Häufigkeit der Oxydation	% C	% H	% O
2 mal	58,2	2,4	39,4
3 ,,	59,1	2,2	38,8
4 ,,	58,4	2,6	38,9
5 ,,	58,6	2,1	39,4

Die Werte zeigen nur unregelmäßige Schwankungen.

Alle bisher von anderen Seiten analysierten Graphitsäurepräparate wurden ausschließlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist aber ganz außerordentlich schwierig, durch Waschen mit kaltem Wasser Graphitsäure völlig zu reinigen. Mellithsäure und das mellithsaure Kalium sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Man wird annehmen müssen, daß alle analysierten Graphitsäureproben

nicht völlig durch Auswaschen von der anhaftenden Mellithsäure und anderen Verunreinigungen befreit waren. Aus solchen Substanzen lassen sich nämlich durch heiße Säuren u. a. noch beträchtliche Mengen von mellithsaurem Kalium herauswaschen. Da die Menge der eingeschlossenen Mellithsäure natürlich bei häufigem Oxydieren zunimmt, sind die bisher erhaltenen fallenden Werte für den C-Gehalt häufig oxydierter Proben erklärt. Hierher gehört auch folgende Beobachtung: Alle bisher von früheren Autoren erhaltenen Graphitsäurepräparate haben nach ihren Angaben bei der Reduktion ein „knatterndes" Geräusch verursacht. Man kann nun leicht zeigen, daß dieses „Knattern" nur bei solchen Proben auftritt, die noch von der Oxydation her Chlorat und Chlordioxyd enthalten. Sobald eine völlig reine Graphitsäure vorliegt, wird in keinem Falle ein „Knattern" bei der Reduktion mit den verschiedensten Reduktionsmitteln beobachtet. Dies zeigt, daß außer anderen Verunreinigungen auch noch Chlorat und Chlordioxyd in diesen Präparaten enthalten waren.

Auch die Art und Herkunft des Graphits ist ohne erhebliche Bedeutung, sofern er nur durch das Oxydationsgemisch angegriffen wird. Bei der vorliegenden Arbeit wurde meist Graphit aus Ceylon in verschiedenen Reinheitsgraden neben einigen künstlichen (elektrischen) Produkten verwendet und besonders zu Analysen ein sehr reiner Acheson-Graphit[1]).

Nach der Darstellung muß man die Graphitsäure von dem anhaftenden Oxydationsgemisch und den bei der Oxydation entstandenen Produkten völlig befreien. Nach längeren Versuchen hat sich herausgestellt, daß man diese Verunreinigungen am besten mit siedender, konzentrierter (65%iger) Salpetersäure durch wiederholtes, gründliches Auswaschen entfernt, das so lange fortzusetzen ist, wie noch Spuren der genannten Stoffe nachzuweisen sind. Am schwersten ist die Schwefelsäure zu entfernen, da sie bei der Herstellung in der größten Menge vorhanden war. Nachdem die Graphitsäure genügend mit Salpetersäure gewaschen ist, muß die Salpetersäure mit dem darin befindlichen Wasser ihrerseits entfernt werden. Das geschieht durch so oft wiederholtes Auswaschen mit Eisessig, dem etwa 10% Essigsäureanhydrid zugefügt sind, wie noch Salpetersäure von der Graphitsäure abgegeben wird. Den Eisessig ersetzt man dann durch eine leichter verdampfbare Flüssigkeit (reiner, über Natrium destillierter Äther). Die Hauptmenge des Äthers wird durch darüberströmenden reinen, trockenen Stickstoff entfernt und die Substanz dann im Stickstoffstrom in ein Vakuumkölbchen eingefüllt. Durch Erwärmen der Substanz im Vakuum einer Quecksilberdampfpumpe

[1]) Der Firma Deutsche Graphitwerke Dohna i. Sa. und besonders der Firma Anthony u. Bichmann, Hamburg, Dovenhof, spreche ich an dieser Stelle für die Überlassung verschiedener Graphite meinen besonderen Dank aus.

wird der Rest des Äthers entfernt. Man erwärmt die Substanz unter dauerndem Pumpen so lange auf 70°, bis das Gewicht konstant geworden ist. Auf diese oder ähnliche Weise wurden alle Proben behandelt, bevor sie zur Analyse gelangten. Die Graphitsäure ist analysenrein, wenn sie, wie oben, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz evakuiert wurde. Wie Versuche zeigten, ändert häufiger wiederholtes Auswaschen auch mit anderen Flüssigkeiten die Resultate in keiner Weise — ebenso auch längeres Erwärmen auf 70° im Vakuum.

Analysen

Alle Substanzen wurden stets nach zwei Methoden analysiert. Beide ergaben bei reinen Stoffen immer übereinstimmende Werte. Durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom wurde erstens der Gehalt der Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff direkt und der Gehalt an Sauerstoff als Differenz beider Werte ermittelt. Zweitens wurde durch totale Reduktion der Graphitsäure durch Erhitzen mit Zinnchlorür (Eisenchlorür) und Salzsäure der Gehalt an (oxydierendem) Sauerstoff an der Menge des dabei gebildeten Zinnchlorids (Eisenchlorids) bestimmt und die Menge des durch Reduktion aus der Graphitsäure gebildeten graphitischen Kohlenstoffs festgestellt. Man erhält also einmal durch die Verbrennung die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff direkt und dann durch die Reduktion die Werte für Kohlenstoff und Sauerstoff direkt und die übrigen Werte jeweils als Differenzen. Die Sicherheit in der Beurteilung der gewonnenen Analysenergebnisse wird durch zwei übereinstimmende Werte liefernde Analysenmethoden wesentlich erhöht. Wie verhältnismäßig gut die Übereinstimmung ist, zeigen die auf diese Weise erhaltenen Werte in den beiden Tabellen weiter unten.

Im wesentlichen diente zu den Verbrennungen die bekannte Anordnung von LIEBIG zur Elementaranalyse bzw. die Variation dieser von DENNSTEDT, die für den vorliegenden besonderen Zweck etwas vereinfacht wurde. Die in unserem Fall unnötige, lange Schicht von Kupferoxyd wurde durch einen kurzen Stopfen von Platinasbest ersetzt. Das Rückdiffundieren der Verbrennungsprodukte wurde nicht durch eine in das rückwärtige Rohrende geschobene Kupferoxydspirale verhindert, sondern dadurch, daß für das Rohr der Sauerstoffzufuhr eine Capillare verwendet wurde. Der LIEBIG'sche Kaliapparat wurde durch eine „Ente" mit Natronkalk ersetzt. Als letztes Gefäß mußte der Gasstrom eine Waschflasche mit $PdCl_2$ und Na-Acetat passieren. Eine Schwärzung des Inhalts dieser Flasche konnte bei regelrechtem Verlauf der Verbrennung niemals beobachtet werden. Um die Substanz ohne Schwierigkeiten verbrennen zu können, muß man sie mit einem Vielfachen ihres Gewichtes an geglühtem, pulvrigem Kupferoxyd gut durchmischen. Ohne diese Maßnahme würde sie

verpuffen und die dabei entstehende sehr leichte Kohle unverbrannt vom Gasstrome mitgerissen werden. Die Brauchbarkeit der Methode wurde durch eine Verbrennung von reinem Achesongraphit mit einem bekannten Kohlenstoffgehalt sichergestellt.

Menge des angewandten Graphits	395,0 mg	
Menge der gefundenen Kohlensäure	1447,9 „	
Gefunden	99,99%	Kohlenstoff
Gefordert (nach Angaben der Firma[1])	99,9 „	„

Nach beendigter Verbrennung wurde der Inhalt des Schiffchens jeweils in heißer Salzsäure gelöst. Ein Rückstand von unverbrannter Kohle wurde aber niemals festgestellt.

Die quantitative Reduktion der Graphitsäure

Wie einige Versuche zeigten, läßt sich die Graphitsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Eisenchlorür und Salzsäure leicht quantitativ zu Graphit reduzieren, wenn man sie mit dem betr. Reduktionsmittel genügend lange Zeit erhitzt. Auch mit anderen Reduktionsmitteln kann eine quantitative Reduktion zu Graphit bewirkt werden. Zinnchlorür und Eisenchlorür wurden aus dem Grunde gewählt, weil sie am leichtesten durch Titration hinreichend genau bestimmt werden können. Platinmetalle, wie Platin, Palladium, Osmium u. a., beschleunigen die Reduktion katalytisch. Erhitzen während einer Stunde ist ausreichend, um die Umsetzung vollständig zu machen. Der größeren Sicherheit wegen wurde aber immer 2 Stunden — auf dem Wasserbade — erhitzt, versuchsweise auch einmal 14 Stunden lang, ohne daß dadurch das Resultat sich geändert hätte. Daß die Reduktion nach 2 Stunden beendet ist, erkennt man daran, daß die Konzentration des Zinn- oder Eisenchlorürs nicht mehr weiter abnimmt, wenn man nach dem Abfiltrieren unter Luftausschluß die Konzentration durch Titrieren bestimmt. Außerdem hat es sich herausgestellt, daß man an der Erscheinung des Aufblähens und Verpuffens der Graphitsäure eine sehr empfindliche Reaktion auf geringe Mengen von Graphitsäure besitzt. Da nun der Graphit aus einer derart reduzierenden Graphitsäure sich beim Erhitzen weder aufbläht noch verpufft, muß angenommen werden, daß er keine Graphitsäure mehr enthält, die der Reduktion entgangen ist. Der Verlauf der Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_6O_3H_3 + 3H = C_6 + 3H_2O.$$

Auf sechs C-Atome kommen bei der Reduktion drei H-Atome. Die

[1]) Auf eine Anfrage wurde mir von der Herstellerfirma Anthony und Bichmann mitgeteilt, daß der tatsächliche C-Gehalt dieses reinsten Graphits gewöhnlich höher ist, als der garantierte, nämlich 99,99% statt 99,9%.

Gleichung der Reduktion mit Eisenchlorür und Salzsäure läßt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$C_6O_3H_3 + 3\,FeCl_2 + 3\,HCl = C_6 + 3\,FeCl_3 + 3\,H_2O.$$

Für die praktische Ausführung der Reduktion eignet sich der nachstehend beschriebene Apparat, der erlaubt, alle Einzelvorgänge in einem Strom von reinem Stickstoff auszuführen.

Da der durch Reduktion mit Eisenchlorür erhaltene Graphit wegen der katalytischen Wirkung des eingeschlossenen Eisens leichter verbrennbar ist als der mit Zinnchlorür erhaltene[1]), ist es besser, sich des Eisenchlorürs zu bedienen. Die Reduktion mit Zinnchlorür liefert genau dieselben Werte. Durch blinde Versuche war vorher festgestellt worden, daß bei der beschriebenen Arbeitsweise keine erheblichen Fehler auftraten. Alle Meßgefäße — Meßkolben, Büretten und Pipetten — waren amtlich geeichte Geräte.

Ausführung der Reduktion

Vor dem Versuch bestimmt man von der Reduktionsflüssigkeit, einer Lösung von reinem Ferrochlorid in verdünnter Salzsäure, durch Titration einer abgemessenen Menge deren Verbrauch an n/1-$KMnO_4$-Lösung nach der bekannten Vorschrift[2]). Die Reduktion wird dann wie folgt ausgeführt: In den rechten Kolben *K* füllt man 300 cm³ ausgekochtes, destilliertes Wasser und 40 cm³ einer Lösung von Mangansulfat, Schwefelsäure und Phosphorsäure[2]). Vom Hahn *D* her durchströmt den ganzen Apparat vor dem Versuch längere Zeit Stickstoff, verdrängt den Sauerstoff und entweicht durch den Hahn *H* oder den Ansatz *A*. Nachdem so alle Luft verdrängt ist, füllt man eine genau gewogene Menge reiner Graphitsäure (ungefähr 100—300 mg) im Stickstoffstrom in den linken Kolben *R*, spült mit 50 cm³ reiner, luftfreier Salzsäure (20%), der einige Tropfen einer Lösung von $PtCl_2$ oder $PdCl_2$ zugesetzt sind, die Graphitsäure quantitativ hinein und gibt dann genau 25 cm³ der Reduktionsflüssigkeit mit der Pipette dazu. Nach dem Aufsetzen der Schliffkappe auf den Ansatz *A* erhitzt man den Kolben *R* auf dem Wasserbade *W* zwei Stunden lang unter ständigem, langsamem Durchleiten von Stickstoff (Rührwirkung), der durch *H* entweicht. Das Fortschreiten der Reaktion erkennt man daran, daß die an-

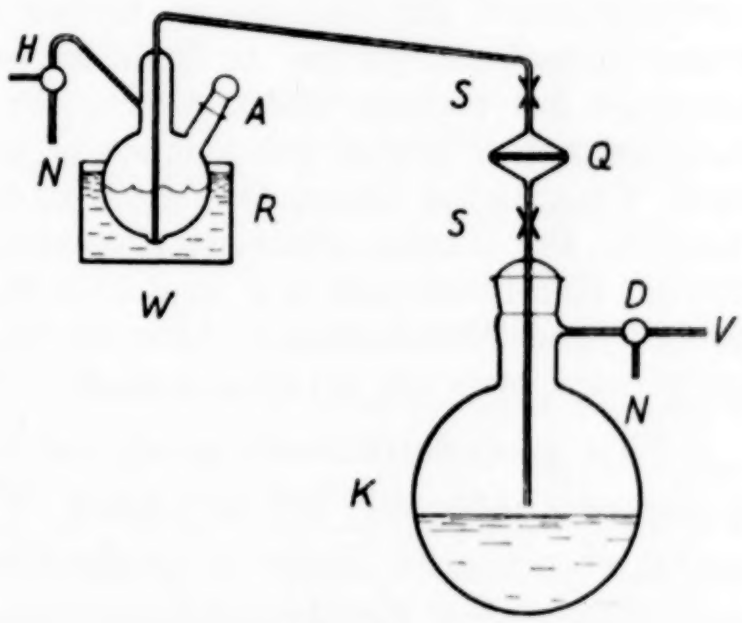


Fig. 1.

[1]) Kohlschütter u. Haenni, l. c.

[2]) Treadwell, Analytische Chemie II. Band, S. 519 u. S. 522.

fänglich farblose Lösung bald gelb wird durch das gebildete Eisenchlorid und daß nach einiger Zeit oben auf der Flüssigkeit die fettige, schwarze Haut des gebildeten Graphits erscheint. Nach Beendigung der Reduktion läßt man durch Drehen des Hahnes *H* Stickstoff von der linken Seite der Anordnung in den Kolben *R* einströmen. Gleichzeitig saugt man mit einer Wasserstrahlpumpe bei *V* das Reaktionsgemisch durch das Filter *Q* hindurch in den Kolben *K* hinein, den man wie oben gefüllt hat. Zugleich übt der von links einströmende Stickstoff auf die Flüssigkeit einen Druck aus und beschleunigt dadurch die Filtration. Dazu verhindert er, daß von außen Luft an das Gemisch herankommt. Durch häufiges Nachwaschen mit siedender, reiner, 20%iger Salzsäure — insgesamt 100 cm^3 — wird der Kolben *R* so lange ausgespült, bis der Graphit quantitativ auf dem Filter *Q* und das Gemisch von $FeCl_2$ und $FeCl_3$ in dem rechten Kolben *K* sich befindet. Dann läßt man durch Drehen des Hahnes *D* Stickstoff in den Kolben *K* einströmen und titriert nach dem Verdünnen des Filtrates mit ausgekochtem Wasser auf 2 Liter mit n/1-$KMnO_4$ im Stickstoffstrom. Das vorher gewogene Quarzfilter *Q* wird nun herausgenommen und nach dem Aufsetzen einer Kappe und eines Hahnrohres mit Schliff auf die beiden Schliffe *S* einige Zeit bei 200° mit der Quecksilberdampfpumpe evakuiert. Dann läßt man abkühlen, wägt und wiederholt Evakuieren und Wägen bis zur Gewichtskonstanz. Danach wird durch Glühen im Sauerstoffstrom der Graphit im Quarzfilter verbrannt, wieder evakuiert und gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Menge des bei der Reduktion entstandenen Graphits. Die Verunreinigungen der Graphitsäure bleiben dabei auf dem Filter zurück und können so bestimmt werden. An Stelle des Quarzfilters kann auch ein Porzellanfiltertiegel mit porösem Boden dienen, den man im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und dann später glüht. Man muß aber den Tiegel in einem Wägegläschen wägen, da er sonst an der Luft ziemlich rasch an Gewicht zunimmt. Der Graphit adsorbiert Wasserdampf aus der Luft. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür geht man in gleicher Weise vor nur mit dem Unterschied, daß die Reduktionsflüssigkeit ohne weitere Verdünnung mit n/1-Jodlösung titriert wird, statt mit n/1-Permanganat.

Eine gesonderte Bestimmung der Verunreinigungen einer Graphitsäureprobe läßt sich auf folgendem Wege ausführen. Man füllt die genau abgewogene Probe in einem Tiegel aus Quarz oder Porzellan und gibt einige Kubikzentimeter (am besten rauchende) Schwefelsäure darauf. Nach dem Bedecken des Tiegels mit einem Uhrglase erhitzt man vorsichtig bis zum Aufhören der Gasentwicklung, nimmt das Uhrglas ab, raucht die Schwefelsäure völlig ab, und glüht den Tiegel, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die Verunreinigungen bleiben im Tiegel zurück und können gewogen werden. Ohne diese Maßnahmen verpufft die Graphitsäure.

Die einzelnen Stufen der Graphitsäure wurden folgendermaßen hergestellt: Alle wurden zuletzt mit Eisessig + 10% Essigsäureanhydrid und danach mit reinem, über Natrium destilliertem Äther gewaschen.

Die rötliche wurde durch Auswaschen der blaugrünen mit konzentrierter Salpetersäure, Eisessig + 10% Essigsäureanhydrid und reinem Äther (im Dunkeln) erhalten. Die dunkelbraune durch Behandeln der blaugrünen oder gelben mit starker Kalilauge in der Kälte und darauffolgendem Auswaschen mit einer Natriumchloridlösung oder dgl., verdünnter und konzentrierter Salpetersäure, Eisessig und Äther. Die rein gelbe aus der dunkelbraunen durch Oxydation mit der Chloratsäuremischung und Auswaschen mit Salpetersäure, Eisessig und Äther. Die gelbbraune aus der blaugrünen durch Behandeln mit wäßriger Salzlösung, die braune durch Behandeln mit Ammoniak in wäßriger Salzlösung unter nachfolgendem Auswaschen mit Salpetersäure, Eisessig und Äther.

Ergebnisse der Analysen

1. Verbrennungen

Art der Substanz	Angew. Menge in mg	Gef. CO_2 in mg	Gef. H_2O in mg	% C	% H	% O	Bemerkungen
rötliche	159,2	340,0	33,9	58,2	2,4	39,4	2 mal oxyd.
gelbe	192,6	411,6	37,8	58,4	2,2	39,4	5 ,, ,,
,,	174,5	373,2	31,0	58,3	2,0	39,7	5 ,, ,,
gelbbraune	156,8	337,5	30,8	58,7	2,2	39,1	3 ,, ,,
,,	236,7	511,3	39,8	58,9	1,9	39,2	3 ,, ,,
hellbraune	137,3	300,1	25,3	59,7	2,1	38,2	3 ,, ,,
,,	250,6	542,1	53,3	59,0	2,6	38,4	3 ,, ,,
dunkelbraune	186,1	394,8	42,4	58,0	2,6	39,4	4 ,, ,,
,,	224,8	467,8	49,8	57,9	2,5	39,6	4 ,, ,,
Mittel aus den vorstehenden 9 Analysen				58,6	2,3	39,1	
Berechnet für die Verbindung $C_6O_3H_3$.				58,6	2,4	39,0	

2. Reduktionen.

Art der Substanz	Angew. Menge in mg	Verbr. n/1-$KMnO_4$ in cm^3	C gef. in mg	Oxyd. O in mg	% C	Bemerkungen
gelbe	178,4	4,3 (n/1-Jod)	—	19,3	—	14 Stunden mit $SnCl_2$
,,	132,6	3,2	78,0	19,4	59,0	
,,	165,3	4,0	96,4	19,4	59,4	
hellbraune	225,5	5,5	133,0	19,5	59,0	
dunkelbraune	269,0	6,4	156,9	19,0	58,4	
,,	183,5	4,4	108,6	19,2	59,2	
Mittel aus den vorstehenden 6 Analysen				19,2	58,8	
Berechnet für die Verbindung $C_6O_3H_3$				19,5	58,6	

Wie die vorstehenden beiden Tabellen zeigen, stimmen die Werte der Verbrennungen mit denen, die bei den Bestimmungen durch totale Reduktion erhalten wurden, ziemlich gut überein. Sie ergeben, daß in der Graphitsäure und zwar in allen den verschiedenfarbigen analysierten Stufen, die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnis 2:1:1 vorkommen. Die Formel der Graphit-

säure muß also C_2OH oder ein vielfaches davon sein. Diese Frage können wir durch eine Betrachtung der Entstehungsweise der Graphitsäure, ihr Verhalten und ihre Eigenschaften entscheiden. Graphitsäure entsteht aus Graphit, dessen Struktur durch die Untersuchungen von Debye und Scherrer und Mark und Hassel bekanntgeworden ist. Er besteht danach aus Netzebenen, in denen die Kohlenstoffatome in den Ecken von gleichseitigen Sechsecken liegen („Bienenwabe"). In der Wabenebene ist ein jedes Kohlenstoffatom von drei gleich weit entfernten (1,45 Å) umgeben, die Kohlenstoffatome der nächsten Wabenebene dagegen sind etwas mehr als zweimal soweit von diesen entfernt (3,14 Å). Da die Graphitsäure dem Graphit pseudomorph ist, d. h. ohne Änderung der Gestalt aus diesem entsteht, muß man annehmen, daß die C-Atome in der Graphitsäure auch in dieser Weise in Sechsringen angeordnet sind. Zudem läßt sich Graphitsäure wieder leicht quantitativ durch Reduktion in Graphit zurückverwandeln. Die Formel der Graphitsäure muß also $C_6O_3H_3$ sein. Die einzelnen Sechsringe liegen in der Graphitsäure ebenso nebeneinander in Wabenebenen, wie im Graphit. Die Strukturen von Graphit und Graphitsäure ähneln einander auffällig[1]). Graphit, wie auch Graphitsäure besteht aus hexagonalen Blättchen. Bei weiterer Oxydation läßt sich die Graphitsäure völlig in Mellithsäure überführen, die auch noch in einem Sechsring angeordnete Kohlenstoffatome besitzt, aber aus Einzelmolekülen besteht. Man hat sich diesen Vorgang so zu denken, daß der Zusammenhalt der Kohlenstoffsechsringe untereinander in den Ebenen verloren geht. Bei der fortschreitenden Oxydation der Graphitsäure tritt der Sauerstoff in die Wabenebenen selbst ein. Die in der Wabenebene nebeneinanderliegenden, miteinander verbundenen Kohlenstoffsechsringe werden getrennt. Einzelne Sechsringe werden durch den Eintritt des Sauerstoffs gewissermaßen aus ihrem Zusammenhalt in der Ebene herausgelöst. Es entstehen die Einzelmoleküle der Mellithsäure. Mellithsäure ist im Gegensatz zu Graphitsäure echt, also molekular löslich, während die Graphitsäure kolloidal löslich ist. (Amorphe, d. h. nicht graphitische Kohle gibt bei der Oxydation keine Mellithsäure.) Die äußere Struktur der Graphitsäure entspricht ganz diesen Vorstellungen. Sie besteht aus hexagonalen, dünnen Blättchen bzw. aus Stößen aufeinandergeschichteter Blättchen, die optisch einachsig sind und eine negative, d. h. Eigendoppelbrechung aufweisen. In zwei Dimensionen — nämlich in der Wabenebene — sind die C-Atome

[1]) Staudenmaier, B. 32, S. 2824.

in regelmäßigen Abständen angeordnet, nicht dagegen in der dritten, senkrecht zu der Ebene. Diesen Abstand kann man ändern. Man könnte die Graphitsäure als einen „Kristall zweiter Klasse" betrachten. Da sie eine, gewissen Siliciumverbindungen ähnliche Form hat, wurde vermutet, daß sie zu den Permutoiden[1]) zu rechnen sei[2]). Zusammenfassend kann man sagen, daß die Kohlenstoffatome in der Graphitsäure ähnlich wie im Graphit in Sechsecken, die in einer Wabenebene nebeneinander liegen, angeordnet sind. Um entscheiden zu können, in welcher Weise die Sauerstoff- und Wasserstoffatome angeordnet sind, müssen wir uns zuvor mit einigen Eigenschaften der Graphitsäure näher vertraut machen.

Die Eigenschaften

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im allgemeinen nicht sehr groß und steigt beim Erwärmen etwas. Die Diffusion in den Zwischenräumen der Blättchen der Graphitsäure verläuft anscheinend ziemlich langsam. Bei 100° beginnt die anfangs langsame Zersetzung, die beim Steigern der Temperatur oder raschem Erhitzen in eine Verpuffung übergeht. Diese Zersetzung beim Erwärmen ist als Dismutation in kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Produkte aufzufassen (C, CO, CO_2, H_2O). Im Vakuum oder durch Medien, die stark Wasser oder Kohlensäure aufnehmen, wird diese Zersetzung beschleunigt bzw. die Zersetzungstemperatur erniedrigt. Die in der Literatur als Pseudo-, Pyro- und Hydrographitsäuren bezeichneten dunklen Stoffe bestehen mehr oder weniger aus durch Zersetzung entstandenen graphitischen Kohlenstoff. Gegen Oxydationsmittel ist sie ziemlich beständig, sofern diese nicht wasser- oder kohlensäureentziehend wirken. Stoffe, die durch Wasserentziehung, besonders beim Erwärmen, die Graphitsäure zersetzen, sind Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Acetylchlorid, sirupöse Phosphorsäure, ganz konzentrierte Chlorzinklösung u. a. m. Solche, die durch Kohlensäureentziehung die Zersetzung bewirken, sind Laugen. Die leichte Abspaltbarkeit von Wasser aus der Graphitsäure weist darauf hin, daß Wasserstoff und Sauerstoff als Hydroxyl gebunden sind.

Auch die kolloidchemischen Eigenschaften der Graphitsäure deuten auf das Vorhandensein von OH-Gruppen. Ein näheres Eingehen auf diese Eigenschaften würde jedoch an dieser Stelle zu

---

[1]) Freundlich, Kolloidchemie und Biologie 1924, S. 11.

[2]) Kautsky u. Herzberg, l. c.

weit führen und soll in einer späteren Arbeit geschehen. Wir wollen aber die Hauptergebnisse hier vorwegnehmen: Die gelben und braunen Stufen der Graphitsäure sind hydrophile Kolloide. Im elektrischen Feld bewegen sie sich zur Anode hin, wie einige Kataphoreseversuche gezeigt haben. Graphitsäure ist also ein Kolloid mit negativer Ladung. Sie ist ein ziemlich gutes Adsorbens, wie weiter vorn erwähnt wurde und zwar adsorbiert sie hydrolytisch, also polar. Graphitsäure ist mit anderen Worten ein negatives, hydrophiles Adsorbens, ganz annähernd vergleichbar mit der Kieselsäure. Aus den Lösungen aller untersuchten Salze wurde ausschließlich der basische Anteil — das Kation — adsorbiert. Die vorher neutralen Lösungen der Salze wurden beträchtlich sauer, weil das betr. Kation adsorbiert und von der Graphitsäure gebunden wurde, und dafür H-Ionen aus der Graphitsäure in die Lösung gingen. Die vorzugsweise Adsorption der Kationen ist als Salzbildung der Graphitsäure aufzufassen. Man kann diesen Vorgang durch folgendes Schema wiedergeben:

$$\begin{array}{l} - \\ -\,C-OH \\ - \end{array} + KCl = \begin{array}{l} - \\ -\,C-OK \\ - \end{array} + HCl$$

Es konnte eine Salzbildung der Graphitsäure mit fast allen Metallen bzw. Basen nachgewiesen werden. Die Salze haben dieselben Farben wie die entsprechenden freien Säuren. Graphit„säure“ ist also in der Tat eine Säure. Da man nach einigen älteren Arbeiten hätte annehmen können, daß alle diese Erscheinungen nur durch in den Blättchen festgehaltene, nicht genügend herausgewaschene lösliche Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure u. a. verursacht wären, wurde die zu diesen Versuchen verwandte Graphitsäure längere Zeit gegen destilliertes Wasser dialysiert und das Außenwasser sorgfältig auf lösliche Säuren geprüft. Es wurde aber bei der durch genügendes Auswaschen wie oben beschrieben gereinigten Substanz niemals eine Spur von löslicher Säure gefunden, so daß alle diese Erscheinungen der Graphitsäure selbst zuzuschreiben sind und nicht irgendwelchen Verunreinigungen.

Bei genauerer Betrachtung fällt eine gewisse Ähnlichkeit der Graphitsäure mit den Huminsäuren auf. Wie sich herausgestellt hat, ist diese Ähnlichkeit nicht nur eine äußerliche. Besonders bei der tiefbraunen Stufe der Graphitsäure spricht die Farbe, das hydrophile Verhalten, die Säureeigenschaften und die Fähigkeit, Salze zu bilden für einen gewissen engeren Zusammenhang dieser Stoffe. Es ist mir gelungen, aus der Graphitsäure durch Abbau bei gewöhnlicher Tempe-

ratur unmittelbar lösliche Huminsäuren zu erhalten, die alle Eigenschaften haben, welche eine Substanz als Huminsäure kennzeichnen[1]). Beim Vergleich der Huminsäure aus Graphitsäure mit einer käuflichen Huminsäure kann man die Identität der beiden verschieden hergestellten Körper leicht feststellen an dem gleichen eigentümlichen, moorigen Geruch, dem intensiven Färbvermögen, der Salzbildung, der Fällbarkeit durch H-Ionen und Eisenchlorid der Peptisierbarkeit durch OH-Ionen sowie endlich an den reduzierenden Wirkungen bzw. der leichten Oxydierbarkeit. Da man Huminsäuren unter anderem auch aus Kohlehydraten und Triphenolen erhalten kann — also hydroxylhaltigen Stoffen — ist vielleicht auch aus dieser Eigenschaft der Graphitsäure herzuleiten, daß sie Hydroxylgruppen enthalten müsse, da man auch aus ihr Huminsäuren erhalten kann. Die Bedingungen der Entstehung der Huminsäure aus Graphitsäure werden zur Zeit näher untersucht. Vermutlich tritt der Sauerstoff in die Wabenebene selbst ein und löst den Zusammenhang der Kohlenstoffsechsringe teilweise auf.

Farben und Fluoreszens

Die Reihe der bisher erhaltenen Stufen der Graphitsäure umfaßt folgende Farben: Schwarzblau, blau, grün, grüngelb, gelb, gelbbraun, braun, dunkel- und schwarzbraun, dazu rötlich und tiefrot neben rotbraun. Die grüne Stufe erhält man durch wiederholte Oxydation und zwischenfolgendes Auswaschen mit konz. Säuren. Mit wäßrigen Salzlösungen wandelt sie sich über einige Zwischenstufen allmählich in eine gelbe um. Diese Umwandlung wird durch Belichten — nur die roten Strahlen des Spektrums sind wirksam — oder durch längeres Erwärmen beschleunigt. Wasser ist für diese Umwandlung nicht nötig, sie verläuft auch im Alkohol, Aceton, Eisessig usw. Auch durch Behandeln der braunen Stufe mit dem Oxydationsgemisch oder durch mehrmaliges Oxydieren von Graphit und zwischenfolgendes Waschen mit verdünnter Säure kann man die gelbe erhalten. Die braune Stufe entsteht aus den anderen mit starken Laugen in der Kälte. Bei kurzer Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln in der Kälte entstehen die fast schwarzen Stufen. Auf einem anderen Wege wurden noch rote Körper erhalten. Die blauen und grünen Stufen sind nur in starken Säuren beständig. Schon beim Auswaschen der Säure mit Eisessig und Äther verwandeln sie sich (auch im Dunkeln) in eine rötliche Substanz. Kurze Zeit nach der Herstellung kann man

[1]) Vgl. auch Strache, Kohlenchemie Kap. „Huminsäuren".

die gelben und braunen Stufen durch starke Säuren wieder in die grüne Form zurückverwandeln. Diese Reversibilität geht aber mit der Zeit bei längerem Stehenlassen der Proben unter der betr. Flüssigkeit mehr und mehr verloren und bleibt schließlich ganz aus.

Das Auftreten irgendwelcher Reaktionsprodukte konnte bei keiner der beschriebenen Umwandlungen beobachtet werden mit einer Ausnahme, die aber auf sekundäre Vorgänge zurückgeführt werden konnte. Man muß annehmen, daß die Flüssigkeiten alle Umwandlungen katalytisch bewirken und die Graphitsäuren auf diese Weise ineinander überführen. Die Zusammensetzung aller verschiedenfarbiger Stufen bleibt immer die gleiche. Das Erscheinen eines Stoffes in mehreren Farben wird als Variochromie bzw. Polychromie bezeichnet und ist von Hantzsch[1]) besonders bei den Salzen der Violursäure näher untersucht und auf eine Chromoisomerie zurückgeführt worden. Eine befriedigende Erklärung der Polychromie kann für die Graphitsäure vorläufig nicht gegeben werden.

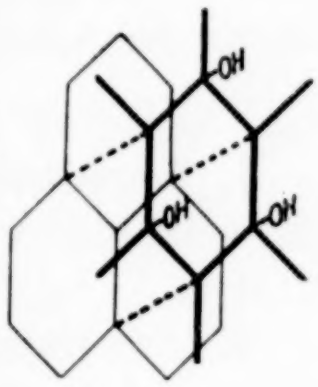
Die gelben und braunen Stufen der Graphitsäure mit den Zwischenstufen zeigen beim Bestrahlen mit dem Licht einer Quecksilberquarzlampe, das durch ein Nickeloxydglas filtriert ist, eine ziemlich helle Fluoreszenz. Die Farben der Fluoreszenz ähneln den Eigenfarben der Substanzen, sind aber heller und reiner im Ton. Vergleicht man einzelne Proben der Reihe von gelb über gelbbraun und braun nach dunkelbraun, dann kann man feststellen, daß sich die Farbe der Fluoreszenz von hellgelb über orangegelb, rötlichgelb nach dunkelrot vertieft. Im Gegensatz zu diesen zeigen die blauen, grünen und fast schwarzen Arten der Graphitsäure keine sichtbare Fluoreszenz. Wie sich gezeigt hat, absorbieren sie nur rotes Licht, dessen Energie zum Zustandekommen einer sichtbaren Fluoreszenz anscheinend nicht ausreicht. Die gelben und braunen Stufen absorbieren hauptsächlich im Violett und Blau.

Die Konstitution der Graphitsäure

Nach den Untersuchungen von Debye und Scherrer und Mark und Hassel sowie Steiger ist das C-Atom im Graphit als dreiwertig anzusehen. Von der vierten Valenz ist nur noch ein geringer Restbetrag übrig. Durch das Herantreten der Hydroxylgruppe bei der Bildung der Graphitsäure aus dem Graphit wird nun das Valenzfeld des C-Atoms in seiner Art wesentlich geändert. Die negative Hydroxylgruppe beansprucht eine größere Valenzkraft von dem C-Atom. Der

[1]) Vgl. auch Henrich, Theorien d. organ. Chemie 1924, S. 396ff.

vorhandene geringe Restbetrag der vierten Valenz reicht dazu nicht aus. Das C-Atom, an dem diese Gruppe sitzt, muß in den vierwertigen Zustand übergehen. Dadurch aber, daß von den Hydroxylgruppen ein beträchtlicher Teil von der Valenzkraft der C-Atome aus der Ebene heraus abgelenkt wird, werden auch die Valenzfelder der anderen C-Atome beeinflußt, welche keine OH-Gruppen tragen, und den ersteren benachbart sind. Sie gehen gleichfalls in die vierwertige Form über. Vermutlich binden sie durch C—C-Bindung die benachbarte Wabenebene. Das Formelbild der Graphitsäure würde danach etwa folgendermaßen aussehen:



Je zwei Wabenebenen sind durch C—C-Bindungen (punktiert gezeichnet) aneinander gebunden. Auf den nach außen ragenden Seitenflächen der Ebenen befinden sich die OH-Gruppen und bilden beiderseits gewissermaßen eine Schicht für sich. An jedem zweiten Kohlenstoffatom sitzt eine OH-Gruppe, während die andere Hälfte der C-Atome mit je einem C-Atom der nächsten Ebene verbunden ist. Die drei (punktierten) Bindungen gehen aber nicht zu einem gegenüberliegenden Sechseck der anderen Ebene, sondern in die Mitte des ersten Sechsecks fällt ein C-Atom der anderen Ebene, das drei Sechsecken (dünn gezeichnet) dieser zweiten Ebene gemeinsam ist. Die Unterschiede der einzelnen Stufen der Graphitsäure, besonders hinsichtlich ihrer Farbe und Fluoreszenz könnten dann vielleicht aus einer wechselnden Beeinflussung der Wabenebenen untereinander gedeutet werden. Es bedarf nicht des Hinweises, daß diese vorläufige Deutung zwar bisher die Erscheinungen am besten erklärt, aber noch eines strengeren Beweises entbehrt. Sie ist nötigenfalls sogar durch eine bessere zu ersetzen, gegenwärtig wird weiter experimentelles Material gesammelt. Es soll auch versucht werden, durch Röntgenuntersuchungen die Struktur der Graphitsäure genauer kennenzulernen. Inwiefern die Farben der Graphitsäure mit den von FREDENHAGEN[1]) beim Aufblähen des Graphits durch flüssiges Kalium entdeckten Erscheinungen zusammenhängt, wird näher untersucht. Das Zustandekommen von Farbe und Fluoreszenz ist vermutlich so zu erklären, daß die Hydroyxlgruppe als auxochrome Gruppe wirkt und der Kohlenstoffsechsring im Graphit als Chromophor.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Graphitsäure kein undefinierbares Gemisch ist, wie bisher angenommen wurde, sondern

[1]) FREDENHAGEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1927), 249 u. **160** (1929), 353.

eine genau bestimmte chemische Verbindung, deren in vieler Hinsicht merkwürdige und z. T. noch unbekannte Eigenschaften einer eingehenden Betrachtung wert erscheinen. In Kürze soll über weitere Arbeiten berichtet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des Hygienischen Instituts der Universität Kiel ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. H. Dold, sage ich an dieser Stelle für die stete Förderung meinen besten Dank. Herrn Prof. H. Freundlich vom Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem habe ich für einige Hinweise bei der Abfassung der Arbeit zu danken.

Zusammenfassung

1. Graphitsäure ist ein chemisch wohldefinierter Stoff, in welchem das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff zu Wasserstoff wie 2:1:1 ist.

2. Ihrer Entstehung, ihren Eigenschaften und ihrem ganzem Verhalten nach kommt ihr die Formel $C_6O_3H_3$ oder besser $C_6(OH)_3$ zu. Die Kohlenstoffatome sind wie im Ausgangsmaterial Graphit und im weiteren Umwandlungsprodukt Mellithsäure in Sechsringen angeordnet, die in der Graphitsäure nebeneinander liegend Wabenebenen bilden. An jedem Sechsring befinden sich drei Hydroxylgruppen.

3. Graphitsäure kommt in vielen, besonders durch ihre Farbe und Fluoreszenz verschiedenen Stufen vor, die sich beschränkt ineinander überführen lassen, aber alle den gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, d. h. die gleiche Formel haben.

4. Graphitsäure läßt sich in Huminsäure überführen.

5. Graphitsäure — in den gelben und braunen Stufen — ist ein hydrophiles, polares, negatives Adsorbens.

6. Sie bildet mit den meisten Metallen bzw. Basen Salze, ist also in der Tat eine Säure.

7. Die gelben und braunen Stufen zeigen eine Fluoreszenz, deren Farbe von hellgelb nach tiefrot reicht.

8. Die blauen und grünen Stufen wandeln sich auch unter der Einwirkung des Lichtes in die gelben und braunen um. Wirksam sind nur die roten Strahlen.

9. Graphitsäure läßt sich quantitativ zu graphitischem Kohlenstoff reduzieren. Platinmetalle katalysieren diese Reaktion.

Kiel, *Hygienisches Institut, Chemische Abteilung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1930.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 51

Über den thermischen Zerfall von PtS_2, PtS und CuS

Von Wilhelm Biltz und Robert Juza

Mit 6 Figuren im Text

Die früheren Abhandlungen über systematische Verwandtschaftslehre[1]) beschäftigten sich, abgesehen von den kondensierten Systemen der intermetallischen Verbindungen, vorzugsweise mit solchen heterogenen Gleichgewichten, an denen Sauerstoff, Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder Halogene beteiligt sind, also Stoffe, die bei normalen Temperaturbedingungen in gasförmigem Zustande gemessen werden können. Es sollen nunmehr Stoffe untersucht werden, deren Abspaltungsprodukte bei gewöhnlicher Temperatur nicht Gase sind und zwar in erster Linie: Sulfide und Phosphide. Indirekte Bestimmungen der Schwefeltensionen von zahlreichen Sulfiden hat neuerdings Jellinek[2]) unter Zuhilfenahme des Schwefelwasserstoffgleichgewichtes ausgeführt und Parravano und Malquori[3]) haben in gleicher Weise MoS_2 und WS_2 untersucht. Direkte Messungen der Schwefeltensionen liegen bisher nur für Pyrit und Kupfersulfid vor. Die thermische Zersetzung von Kupfersulfid wurde zuerst von M. Wasjuchnowa[4]) gemessen. Indessen hat erst Preuner durch Messung des Dissoziationszustandes von Schwefeldampf die Grundlagen für eine eindeutige Beurteilung des thermischen Sulfidzerfalls geschaffen[5]). Preuner war es auch, der als erster das Quarzspiral-

[1]) Die erste Arbeit dieser Reihe betraf die Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen Metallen und Sauerstoff, W. Biltz, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem.-Physik. Kl. 31. Oktober 1908; die letzte die pneumatolytische Überführung von Gold durch Chlor, W. Biltz, W. Fischer u. R. Juza, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 121.

[2]) K. Jellinek u. I. Zacowski, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 1; K. Jellinek u. A. Deubel, Z. Elektrochem. **35** (1929), 451.

[3]) N. Parravano u. G. Malquori, Atti R. Accad. Lincei (6) **7**, 109, 189; Chem. Zbl. **1928**, I, 2243.

[4]) M. Wasjuchnowa, Diss., Berlin 1909.

[5]) G. Preuner u. W. Schupp, Z. phys. Chem. **68** (1909), 129.

manometer zur Messung der Kupfersulfid-Dissoziation verwandte[1]). In Ermangelung eines Quarzspiralmanometers haben E. T. Allen und R. H. Lombard[2]) später ein Sonderverfahren ähnlich dem von Wasjuchnowa in vervollkommneter Form ausgebildet und zur Messung von Kupfersulfid und Pyrit[3]) benutzt.

Nach dem Arbeitsplane, der unseren früheren Untersuchungen zur systematischen Verwandtschaftslehre zugrunde lag, und der nicht nur die Messung der Dissoziation eines gegebenen Stoffes, sondern die Absuchung eines Stoffgebietes zum Ziele hatte, ist auch bei den Sulfiden entscheidendes Gewicht auf die Ermittlung der Druckabhängigkeit von der Zusammensetzung der Bodenkörper, also der Druck-Konzentrationskurven zu legen und dies für mehrere Temperaturen durchzuführen. Bei den bisherigen Sulfiduntersuchungen war das nicht oder nicht in systematischer Weise geschehen. Unsere Untersuchungen begannen mit den Systemen Gold/Phosphor und Platin/Schwefel. Im Vorliegenden wird über das zweite berichtet sowie über Versuche mit Kupfersulfid, die wir ausführten, eines Teiles, um den Anschluß an die genannten früheren Autoren sicherzustellen, andererseits zur Ergänzung hinsichtlich der eben betonten Bodenkörperfrage.

I. Versuchsanordnung

Das Gerät bestand aus drei Teilen: In dem ersten wurde das Sulfid zersetzt, im zweiten mit einem Quarzspiralmanometer als Nullinstrument der Schwefeldruck gemessen und durch einen dritten dem Reaktionsraume eine bestimmbare Menge Schwefel entzogen. Dissoziationsgefäß und Spiralmanometer wurden getrennt erhitzt. Das ist viel vorteilhafter als gemeinsames Erhitzen in einem Ofen, weil die Temperatur des Spiralmanometers dann unabhängig von den von Fall zu Fall wechselnden Temperaturen des Dissoziationsraumes während der ganzen Dauer der Untersuchung die gleiche bleiben kann und nur der Bedingung unterliegt, daß der Schwefel dabei gasförmig sein muß. Abgesehen von den Zuleitungen zur Pumpe und zum Quecksilberbarometer war die Apparatur ganz aus Quarz angefertigt.

---

[1]) G. Preuner u. J. Brockmöller, Z. phys. Chem. **81** (1913), 129.

[2]) E. T. Allen u. R. H. Lombard, Amer. Journ. Science [4] **43** (1917), 175.

[3]) Auf die Dissoziation von Pyrit bezieht sich auch eine kurze Notiz von Heihachi Kamura, Chem. and Metallurgical Eng. **24** (1921), 437; doch wird aus dieser Notiz nicht ersichtlich, wie der Autor gearbeitet hat.

Die Substanzbirne (Fig. 1, Nebenfigur) von etwa 25 cm³ Inhalt besaß außer der Ableitung noch einen Einfüllstutzen, der nach erfolgter Beschickung zugeschmolzen wurde, und ein unten geschlossenes, fast bis auf den Boden, also in die Substanz reichendes Führungsrohr für das Thermoelement. Die Birne wurde in einem Heraeusofen (A, Fig. 1) erhitzt, dessen 60 mm weites Heizrohr unten mit Asbest und in der Mitte von einem durchlochten Block aus V 2 A-Stahl ausgefüllt wurde, der den Temperaturausgleich sichern half; oben war das Heizrohr lose mit Asbest zugedeckt. Die Schwankungen des Heizstromes wurden durch Eisenlampenwiderstände und Regulierung von Hand so weit ausgeglichen, daß während einer einzelnen u. U. bis zu 15 Stunden ausgedehnten Beobachtungsspanne die Temperaturschwankungen innerhalb $\pm 1^0$ blieben. Bei unbeaufsichtigten Dauerversuchen mußten zeitweilig größere Unterschiede in Kauf genommen werden. Bei der Untersuchung der Platinsulfide wurden Pt/PtRh-Elemente verwendet. Beim Kupfersulfid „Edelmetall-Thermoelemente" der Firma Heraeus oder auch Ni/NiCr-Thermopaare.

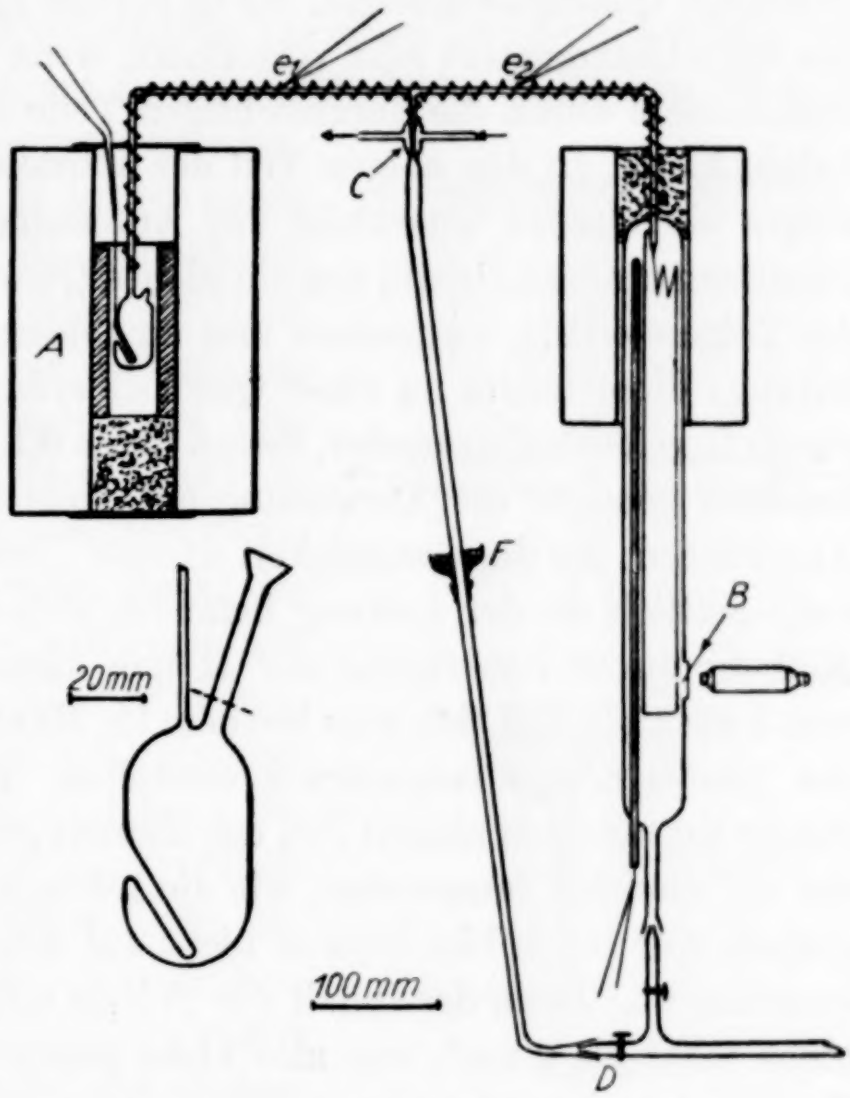


Fig. 1

Die Leitung zum Spiralmanometer bestand aus Quarzrohr von 1 mm innerem und 5 mm äußerem Durchmesser; sie konnte durch eine auf einer Asbestunterlage in getrocknetem Wasserglas-Talkum-Brei eingebettete Nichromheizspirale auf 470—490° erwärmt gehalten werden. Zur Kontrolle dieser Temperatur dienten zwei bei e_1 und e_2 eingeführte Thermoelemente. Es kommt hier nur darauf an, daß man die Temperatur ungefähr kennt und daß sie sicher über der Kondensationstemperatur des in der Leitung befindlichen Schwefeldampfes liegt.

Das Spiralmanometer von Heraeus war mit einem freibeweglichen Zeiger versehen, dessen Ende bei *B* der Spitze eines unbeweglichen gegenüberstand; die Stellung beider wurde mit einem Mikroskop abgelesen, dessen Okularskala pro Teil 0,6 mm Druckdifferenz entsprach. Der Gegendruck wurde in einem das Spiralmanometer völlig umgebenden Quarz-Mantel erzeugt, der oben und unten aus durchsichtigem Quarzglas bestand. Es ist für das Einschmelzen und Richten des Spiralmanometers sehr vorteilhaft, wenn man dabei die Lage des Manometers durch die durchsichtigen Teile des Mantels im Auge behalten kann. In den oberen Teil des Mantels dicht neben die Spirale führte ein dünnes Quarzrohr zur Aufnahme eines Thermoelements. In seinem unteren Drittel war ein planes Quarzfenster zum Beobachten der Zeigerstellung vorgesehen und an seinem unteren Ende eine Ableitung; diese führte zu einer Quecksilberdampfstrahl-Pumpe und zu einem Quecksilberbarometer, dessen Skala 0,1 mm abzulesen gestattete; indessen genügte die Abrundung auf volle Millimeter den sonstigen Ansprüchen, die die Genauigkeit unserer Untersuchungen zuließ, vollauf. Seitlich an der Leitung befanden sich zwei evakuierte 2-Liter-Kolben; durch Betätigung der Hähne dieser Kolben bzw. Zulassen von Außenluft ließ sich sehr bequem im Mantel des Spiralmanometers der jeweils nötige Gegendruck einstellen. Zur Heizung der Spirale diente ein über den oberen Teil des Mantels geschobener Nichrom-Ofen, der auf dieselbe Temperatur, wie die Leitung, nämlich 480 ± 10^0 eingestellt war; auch hier kam es nicht auf besonders gute Temperaturkonstanz an. Denn der Inhalt der Spirale mitsamt der Leitung betrug nicht mehr als 2 cm^3, war also klein gegenüber dem der Birne und Temperaturschwankungen spielten somit gegenüber der Temperatur der Birne bei der Auswertung keine Rolle.

Eine Besonderheit unserer Versuchsanordnung bildete das von R. Juza angegebene „Schwefelventil". Es war im Anfange jeder Versuchsreihe zur Befreiung der neuen Beschickung von „Fremdtension" und im Laufe der Versuche zum systematischen Abbau des Bodenkörpers dringend erwünscht, daß man den Versuchsraum nach Belieben öffnen und wieder vakuumdicht verschließen konnte und zwar mußte die betreffende Vorrichtung bis zur Temperatur der Leitung, also nahezu bis 500°, wirksam sein. Beim Entgasen der Beschickung kann man sich nur unvollkommen mit einem Glashahn helfen, der nachher abgeschmolzen wird; zur Schwefelentnahme kann man Ansatzröhren verwenden, die während der Druckmessung ebenso geheizt bleiben wie die Leitung, aber zur Kondensation von Schwefel-

anteilen gekühlt und nach dem mitsamt dem verdichteten Schwefel abgeschmolzen werden. In ähnlicher Weise sind in anderen Fällen frühere Beobachter vorgegangen und auch wir verfuhren zunächst derart. Aber viel bequemer wirkt die folgende Vorrichtung, die in Fig. 1 bei *C* und *F* angedeutet und auf Fig. 2 in vergrößertem Maßstabe skizziert ist: Von der Leitung führt ein Ansatzrohr nach unten, das sich kurz unterhalb der Abzweigstelle auf einen Innendurchmesser von 0,5 mm verjüngt und darauf in ein weites Rohr von 6 mm innerem und 8 mm äußerem Durchmesser übergeht. Die verjüngte Stelle ist mit einem Kühlmantel umgeben; bis zum oberen Ende des Kühlmantels reicht die Heizspirale der Leitung. Zur Beseitigung von Fremdtension zu Beginn des Versuches evakuiert man mit der Quecksilberdampfstrahl-Pumpe den Reaktionsraum andauernd durch dieses weite Rohr, das bei *D* (Fig. 1) in die Glasleitung zur Pumpe übergeht, hält die Verjüngung des Ableitungsrohres durch Kühlwasser auf niedriger Temperatur und heizt das übrige Gerät an. Die Substanz verliert dabei zunächst adhärierende Luft, adsorbierte Feuchtigkeit und etwaige sonstige leichtflüchtige Fremdstoffe; steigert man dann die Temperatur des Bodenkörpers bis zur beginnenden Abgabe von Schwefel, so erfüllt dieser als Dampf den Raum einschließlich des Spiralmanometers, aber zugleich verdichtet sich in der gekühlten Stelle des Ventils bei *E*, Fig. 2 ein kleiner Schwefelpfropf von etwa 1—3 mm Länge und im Mittel etwa 1 mg Gewicht, wodurch nunmehr der Apparat vakuumdicht abgeschlossen ist. Wünscht man das Ventil zu öffnen, so genügt Abstellen der Kühlwasserleitung und schwaches Erhitzen der Verjüngung. Soll der Bodenkörper entschwefelt werden, so läßt man bei geöffnetem Ventil die Pumpe wirken und kühlt eine Stelle des weiten Ableitungsrohres mit einem Kohlensäureschnee–Spiritus-Brei, der sich in einer Quarzschale befindet, die man in ihrer mit Gummi gedichteten Durchbohrung auf dem Ableitungsrohre verschieben kann (Fig. 1 und 2, *F*). An diese gekühlte Stelle läßt sich mit Hilfe einer Flamme auch sämtlicher Schwefel treiben, der sich

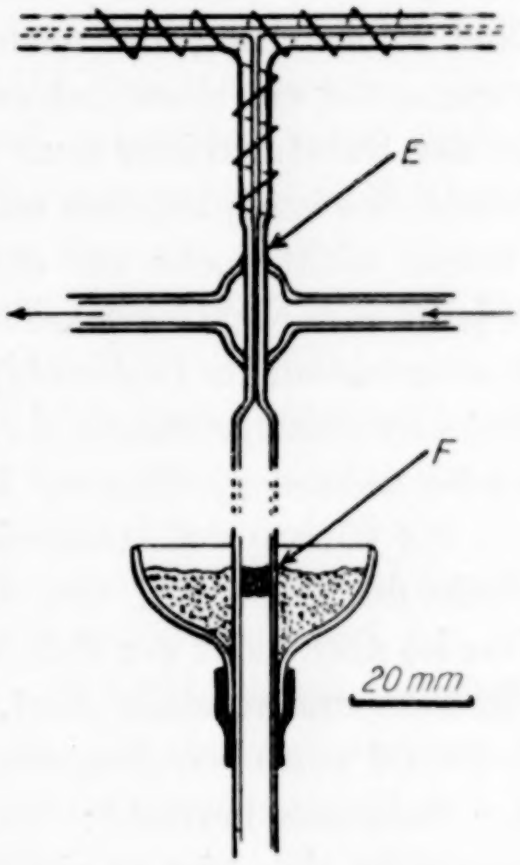


Fig. 2

etwa schon oberhalb im Rohre verdichtet hat. Wenn die gewünschte Schwefelmenge aus dem Reaktionsraume entfernt ist, wird das Ventil durch Anstellen des Kühlwassers wieder verschlossen, und die folgende Messung kann beginnen. Bei der nächsten Entnahme wird der Schwefel im Ableitungsrohre an einer etwas höheren Stelle verdichtet und so fort, bis man am Schlusse der Versuchsreihe eine Anzahl von gesonderten Schwefelringen im Ableitungsrohre hat, deren jeder einer Entschwefelung entspricht und deren Masse leicht ermittelt werden kann, indem man das Rohr zerschneidet und die einzelnen Teile mit dem Schwefelring und nach dem Entfernen des Schwefels wägt. Die Summe der einzelnen Schwefelportionen vermehrt um den Rückstand in der Substanzbirne muß gleich der Einwage sein. Die Masse des Ventil-Schwefelpfropfens selbst ist so gering, daß sie bei unseren Versuchen nicht mehr als etwa 0,1% der Einwage ausmachte; zudem betrifft ihre Nichtberücksichtigung nur den Absolutwert der Schwefelkonzentration im Bodenkörper, nicht die Unterschiede der einzelnen Entschwefelungsstufen, da der Pfropf ja bei jedem einzelnen Versuche nahezu gleich groß bleibt.

Es könnte den Anschein haben, daß die örtliche Kühlung einer Stelle der Apparatur von Einfluß auf den zu messenden Druck sei. Das ist aber nicht der Fall, weil längs des Schwefel-Verschlußpfropfens ein Temperaturgefälle liegt, an dessen oberem Ende sich selbsttätig Schwefel von eben demselben Dampfdrucke sammeln muß, wie er in der Substanz herrscht: Würde der Dampfdruck im Ventil kleiner, so müßte sich hier so viel Schwefel niederschlagen, daß sein oberer, heißester Teil wiederum den Druck der Substanz hat; würde er größer, so träte aus dem Ventil Schwefel zur Substanz über. Es ist ersichtlich, daß das Schwefelventil uneingeschränkt nur bei Messungen umkehrbarer Dissoziationsvorgänge brauchbar ist; aber nur solche kamen hier in Frage.

Für die ausgezeichnete Wirkung des Schwefelventils dürfte das erwähnte Temperaturgefälle am Schwefelpfropfen insofern von Belang sein, als die zähe Modifikation des schmelzflüssigen Schwefels von mittlerer Temperatur als natürliches Dichtungsmittel den Verschluß verbessert, den Schwefelhahn also selbsttätig „schmiert".

II. Das System Platin/Schwefel

Präparatives; Dichten. In der Literatur finden sich außer Platindisulfid und Platinmonosulfid noch Zwischenstufen beschrieben. Im Gleichgewichte mit Schwefeldampf fanden wir indessen nur PtS_2

und PtS. Es ist möglich, daß wir Zwischenstufen in Händen hatten, als wir versuchten, nach den Angaben von Antony und Lucchesi[1]) auf nassem Wege PtS_2 darzustellen. Solche Präparate sind sehr luftempfindlich und wir mußten sie in dem von Birk und Biltz[2]) beschriebenen Filtriergerät im Schwefelwasserstoffstrome sammeln und auswaschen und in Kohlensäure-Atmosphäre bei 100° trocknen; sie hielten dann noch 5—7% Feuchtigkeit fest und waren selbst in der Dissoziations-Apparatur nur sehr schwer von Fremdtension zu befreien. Das Atomverhältnis von Platin zu Schwefel betrug 1:1,53; 1:1,59; 1:1,89.

Zur Darstellung von Platindisulfid auf trockenem Wege wurden etwa 5 g eines stöchiometrischen Gemisches von Platinschwamm (aus $(NH_4)_2PtCl_6$) und eines durch dreimalige Vakuumdestillation gereinigten Kahlbaum-Schwefels in einem evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen auf 650° erhitzt und langsam abgekühlt. In ähnlicher Weise hat L. Thomassen[3]) gearbeitet, aber es verdient vielleicht angemerkt zu werden, daß man nicht zu kurze Zeit[4]), vor allem aber auf hinreichend hohe Temperatur erhitzen muß, weil das Gemisch sonst nicht durchreagiert. Ein Irrtum ist hier um so eher möglich, als Platinschwamm Schwefel, ohne mit ihm zu reagieren, aufsaugen und anscheinend völlig zum Verschwinden bringen kann. So ergab uns eine 5stündige Erhitzung eines Pt/S-Gemisches auf 500° ein äußerlich ganz gleichteiliges Produkt, das sich aber pyknometrisch und röntgenographisch als Gemisch der noch unverbundenen Elemente erwies. Unsere Platindisulfid-Präparate waren schwarz; sie gaben das Röntgenbild, wie es Thomassen beschreibt, und erwiesen sich, wie das nach der Herstellung nicht anders zu erwarten war, bei der analytischen Kontrolle (Bestimmung des Glühverlustes) als rein. Das auf trockenem Wege erhaltene Platindisulfid ist luftbeständig.

Die über Platinmonosulfid vorliegenden älteren Angaben sind widerspruchsvoll und, wie besonders aus den überlieferten Dichtewerten hervorgeht, zum Teil wenig zuverlässig. Thomassen berichtet neuerdings über vergebliche Versuche, das stöchiometrische Gemisch

[1]) U. Antony u. A. Lucchesi, Gazz. Chim. **26** (1896), 210.

[2]) E. Birk u. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1925), 23.

[3]) L. Thomassen, Z. physik. Chem. A **135** (1928), 385; ebenda B. **2** (1929), 349.

[4]) Der Vorsicht halber wurde gelegentlich 2—3 Tage lang erhitzt; zu dieser Vorsichtsmaßregel kamen wir, weil bei den tensimetrischen Versuchen die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit auffiel; sie dürfte aber für präparative Versuche im Normalfalle überflüssig sein.

der Elemente in der eben beim Platindisulfid genannten Art bei Verwendung von Platinblech zur Reaktion zu bringen. Mit Platinschwamm gelingt es indessen in der beschriebenen Weise sehr leicht. Weil die im Tensimeter beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit hier sehr viel größer ist, als beim PtS_2 und die Schwefeldampfdrucke kleiner sind, konnten wir uns bei etwa 5 g Einwage mit einem dreistündigen Erhitzen begnügen und die Temperatur bis 700° steigern. Ein solches Präparat stimmte in der Dichte und auch röntgenographisch mit einem durch thermischen Abbau aus Platindisulfid erhaltenen Monosulfid überein. Über die Gitterstruktur des Platinmonosulfids wird unser Mitarbeiter, Herr K. Meisel, später gesondert berichten. Die Farbe von PtS ist blauschwarz.

Die Dichten der Platinsulfide wurden mit Petroleum als Sperrflüssigkeit gemessen.

Präparat	Darstellung	g Einwage	g verdr. Petrol.	$d_{\text{Petrol.}}^{25/4^0}$	$d_{\text{Substanz}}^{25/4^0}$	Mol.-Vol.	Mol.-Vol. add.
PtS_2	5 Stunden bei 650°	2,3656	0,2519	0,8162	7,67	33,9	39,6
PtS_2	3 Tage bei 650°	1,9007	0,2029	0,8162	7,65		
PtS	3 Stunden bei 700°	3,2234	0,2574	0,8060	10,09		
PtS	Durch Abbau aus PtS_2	1,7969	0,1465	0,8162	(10,01)	22,6	24,3
	99,0% PtS + 1,0% PtS_2; dasselbe umgerechn. auf 100% PtS:				10,04		

Die Röntgendichte von PtS_2 liegt nach Thomassen mit 7,87 merklich höher, als die pyknometrisch gefundene. Ganz unvereinbar sind unsere Werte mit den meisten Angaben der älteren Literatur: Für PtS_2 3,5; 5,27; 7,224; für PtS 6,2; 8,847. Der Vergleich der von uns gefundenen Molekularvolumina mit den additiv berechneten (vgl. die beiden letzten Spalten der Zusammenstellung) zeigt eine starke Kontraktion bei der Bildung der Verbindungen aus den Elementen.

Die isothermen Entschwefelungen von PtS_2 und PtS. Die Druckeinstellungen vollzogen sich beim Platindisulfid sehr träge. Es wurden deshalb die Druck/Zeit-Kurven jeweils über 12 Stunden und länger sowohl bei fallendem, wie bei steigendem Drucke aufgenommen und die Endwerte gemittelt. Die Genauigkeit der einzelnen p-Werte in diesem Gebiete läßt, wie die Streuung der Werte in Fig. 3, S. 171, zeigt, zu wünschen übrig, aber die aus ihrer Gesamtheit sich ableitenden Druck/Konzentrations-Kurven dürften von der Wirklichkeit nicht allzu stark abweichen. Im Platinmonosulfid-Gebiet stellten sich die Dissoziationsdrucke sehr schnell, meist innerhalb von

10 Min. mit der gleichen Druckkonstanz von oben wie von unten ein; die betreffenden Punkte ordnen sich in Fig. 3, S. 171, somit zu glatten Kurven.

Tabelle 1 [1])

Platindisulfid-Isothermen

1 Dissoziationsdruck p	2 Gesamtschwefel	3 Schwefel abgesaugt	4 Molekularformel des gasförmigen Schwefels v	5 Schwefel bei der Druckablesung gasförmig vorhanden S_g	6 Schwefel im Bodenkörper	7 Formel des Bodenkörpers PtS_x x
Nr. I. Temperatur 616°; Volumen des Reaktionsraumes 29 cm³; Einwage: 991,5 PtS_2 mit 245,6 S						
55 u [2])	245,6	—	2	1,8	244	1,99
59 u, o	234,2	11,4	2	2,0	232	1,89
42 u, o	193,7	40,5	2	1,4	192	1,57
(31) [3]) u	175,9	17,8	2	1,0	175	1,43
0 u	129,6	46,3	2	0	130	1,06
Nr. II. Temperatur 651°; Volumen des Reaktionsraumes 26 cm³; Einwage: 1683,4 PtS_2 mit 416,1 S						
(210) [4]) o	416,1	—	2,22	6,9	409	1,94
110 u	402,4	13,7	2,06	3,3	399	1,89
118 u	388,1	14,3	2,09	3,6	385	1,82
126 u	359,2	28,9	2,11	3,9	355	1,68
108 u	317,7	41,5	2,06	3,3	314	1,49
110 u	308,4	9,3	2,06	3,3	305	1,44
83 u	244,4	64,0	2,00	2,5	242	1,14
20 u	213,4	31,0	2,00	0,6	213	1,01
Nr. III. Temperatur 691°; Volumen des Reaktionsraumes 28 cm³; Einwage: 1002,0 PtS_2 mit 247,1 S						
354 o	247,1	—	2,14	11,2	236	1,90
393 u, o	221,4	25,7	2,14	11,5	210	1,69
347 u, o	191,4	30,0	2,14	11,0	180	1,45
330 u, o	172,1	19,3	2,14	10,5	162	1,31
232 u	154,4	17,7	2,08	7,2	147	1,19
22 u	131,0	23,4	2,00	0,7	130	1,05

In den Tabellen 1 und 2 finden sich die abgelesenen Dissoziationsdrucke, ferner die Gesamtmengen des bei jedem Versuche im System vorhandenen Schwefels (Spalte 2); diese ergeben sich als Differenzen des mit der Einwage eingebrachten Schwefels und der

[1]) Alle Gewichtsangaben der Tabellen bedeuten Milligramme, alle Druckangaben Millimeter Hg.

[2]) u bedeutet Druckeinstellung von unten, o von oben.

[3]) Wahrscheinlich zu tief.

[4]) Im Ausgangspräparat ist ein wenig nicht in Reaktion getretener freier Schwefel vorhanden.

von Versuch zu Versuch dem Reaktionsraume entzogenen Schwefelmengen (Spalte 3). Um den Gehalt des Bodenkörpers an Schwefel zu erfahren, muß man noch die jedesmal im Gasraume vorhandene Schwefelmenge subtrahieren. Diese in Spalte 5 angegebenen Beträge S_g berechnen sich nach der Gasgleichung

$$p\,v = \frac{S_g}{\boldsymbol{v} \cdot 32000} \cdot RT.$$

Tabelle 2

Platinmonosulfid-Isothermen

1 Dissoziationsdruck p	2 Gesamtschwefel	3 Schwefel abgesaugt	5 Schwefel bei der Druckablesung gasförmig vorhanden[1]) S_g	6 Schwefel im Bodenkörper	7 Formel des Bodenkörpers PtS_x x
Nr. I. Temperatur 1060°; Volumen des Reaktionsraumes 28 cm³; Einwage: 886,0 PtS mit 131,0 S					
82	131,0	—	1,8	129	1,04
37	109,7	21,3	0,8	109	0,88
36	99,4	10,3	0,8	99	0,80
37	71,4	28,0	0,8	71	0,57
35	37,4	34,0	0,7	37	0,30
11	6,7	30,7	0,2	7	0,06
1	0,3	6,4	0	0	0
Nr. II. Temperatur 1110°; Volumen des Reaktionsraumes 66 cm³; Einwage: 1771,0 PtS mit 243,7 S					
109	243,7	—	5,3	238	0,95
97	214,4	29,3	4,8	210	0,84
95	157,5	56,9	4,7	153	0,61
94	102,7	54,8	4,6	98	0,38
90	62,7	40,0	4,4	58	0,23
1	6,3	56,4	0	6	0,02
0	0	6,3	0	0	0
Nr. III. Temperatur 1186°; Volumen des Reaktionsraumes 29 cm³; Einwage: 875,5 PtS mit 129,6 S					
330	129,6	—	6,7	123	1,00
316	108,7	20,9	6,5	102	0,83
313	90,4	18,3	6,4	84	0,69
305	35,2	55,2	6,2	29	0,24
77	10,5	24,7	1,6	9	0,07
0	0	10,5	0	0	0

Darin wird p in Millimetern und v in Kubikzentimetern gezählt; mithin nimmt die Gaskonstante den Wert 62 400 an. Der Nenner auf der rechten Seite der Gleichung ist das 1000fache des mittleren

[1]) Im Gasraum waren bei der hohen Temperatur nur Moleküle der Formel S_2 zu berücksichtigen. Die Spalte 4 für v (vgl. Tab. 1) erübrigt sich hier also.

Molekulargewichtes des Schwefels. Die Atomzahl ν beträgt 2 für alle Bedingungen der Tab. 2, der Formel des Schwefels S_2 entsprechend. Für die Bedingungen der Tab. 1 wurde ν aus den Tabellen von PREUNER und SCHUPP[1]) interpoliert. Eine Unsicherheit macht hier bei den Platinsulfiden, wo es sich nur um eine kleine Korrektur handelt, nichts aus; aber sie würde stark stören bei den Bedingungen, unter denen der Gasraum bei den Kupfersulfidmessungen stand. Es wurde nicht berücksichtigt, daß in der Leitung eine andere Temperatur herrschte als in der Substanzbirne, weil das Volumen jener weniger als ein Zehntel des Gesamtvolumens betrug.

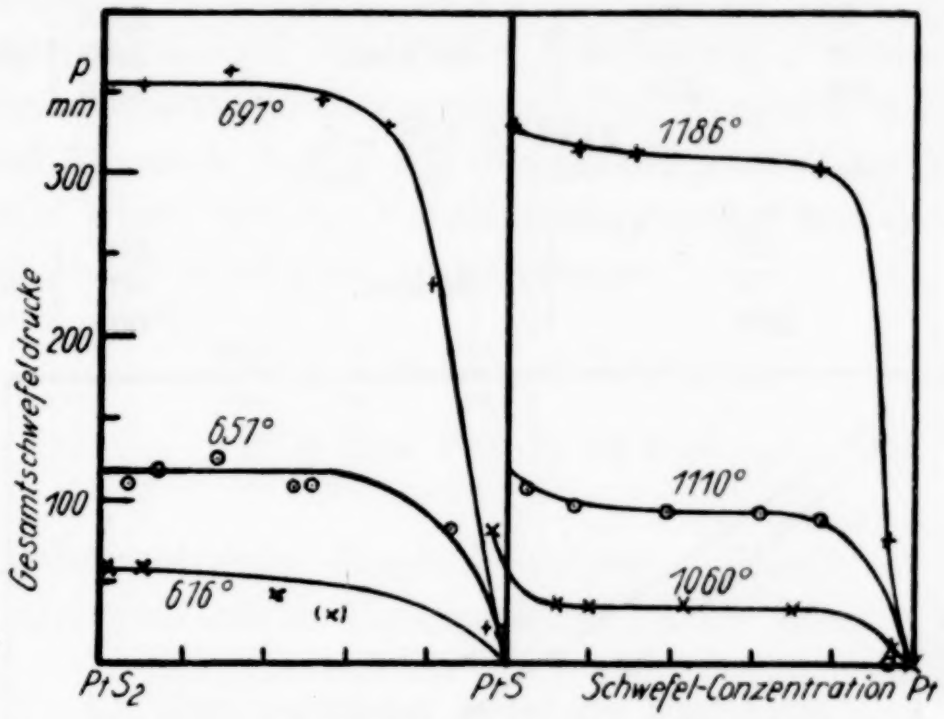


Fig. 3. Druck/Konzentrations-Diagramm des Plato- und Platisulfides

Nach Fig. 3 bestehen im Gleichgewichte mit Schwefeldampf nur die Platinsulfide PtS_2 und PtS; Sulfide mittleren Schwefelgehaltes gibt es unter diesen Bedingungen nicht; wohl aber ist eine gewisse Mischbarkeit der beiden Sulfide und auch eine solche zwischen PtS und metallischem Platin festzustellen, freilich in nicht ausgeprägterem Maße als bei vielen anderen heterogenen Systemen.

Bei der thermodynamischen Auswertung der Messungen bezogen wir uns auf die im Gasraume vorhandene Molekülart S_2. Über PtS als Bodenkörper war diese Beziehung ohnehin schon durch die Versuchsbedingungen verwirklicht; bei den Versuchen mit PtS_2 war eine gewisse kleine Korrektur an den beobachteten Druckwerten anzubringen, weil unter diesen Bedingungen auch die Partialdrucke von S_6 einen merklichen Teil der Gesamtdrucke ausmachen können. In gasförmigem Schwefel, der bei den Versuchen mit Kupfersulfid

[1]) G. PREUNER u. W. SCHUPP, Z. physik. Chem. 68 (1909), 144.

vorlag, war S_6 Hauptbestandteil; auch S_8 war zu berücksichtigen; S_2 ist nur in untergeordneter Menge vorhanden (vgl. Tab. 4). Das, was beim Platinsystem nur eine kleine Korrektur bedeutet, wird beim Kupfersulfid bestimmend. Zur Umrechnung der Gesamtdrucke auf S_2-Partialdrucke verfuhr man nach PREUNER und BROCKMÖLLER.

Tabelle 3

Zur thermodynamischen Auswertung der Platinsulfidmessungen

t^0	$\bar{p}$	$\bar{p}_{S_2}$	Q nach VAN'T HOFF	Q_0 nach NERNST (Näherungsgleichung)
			$2\,PtS_2 \underset{\text{fest}}{\rightleftarrows} 2\,PtS \underset{\text{fest}}{+} S_2 \underset{\text{gasf.}}{}$	
616	38	38	40 kcal.	38,5
651	98	97		39,0 — 39 kcal.
691	240	238		38,5
			$2\,PtS \underset{\text{fest}}{\rightleftarrows} 2\,Pt \underset{\text{fest}}{+} S_2 \underset{\text{gasf.}}{}$	
	$p = \bar{p}_{S_2}$			
1060	30		64 kcal.	60
1110	75			60 — 60 kcal.
1186	249			60

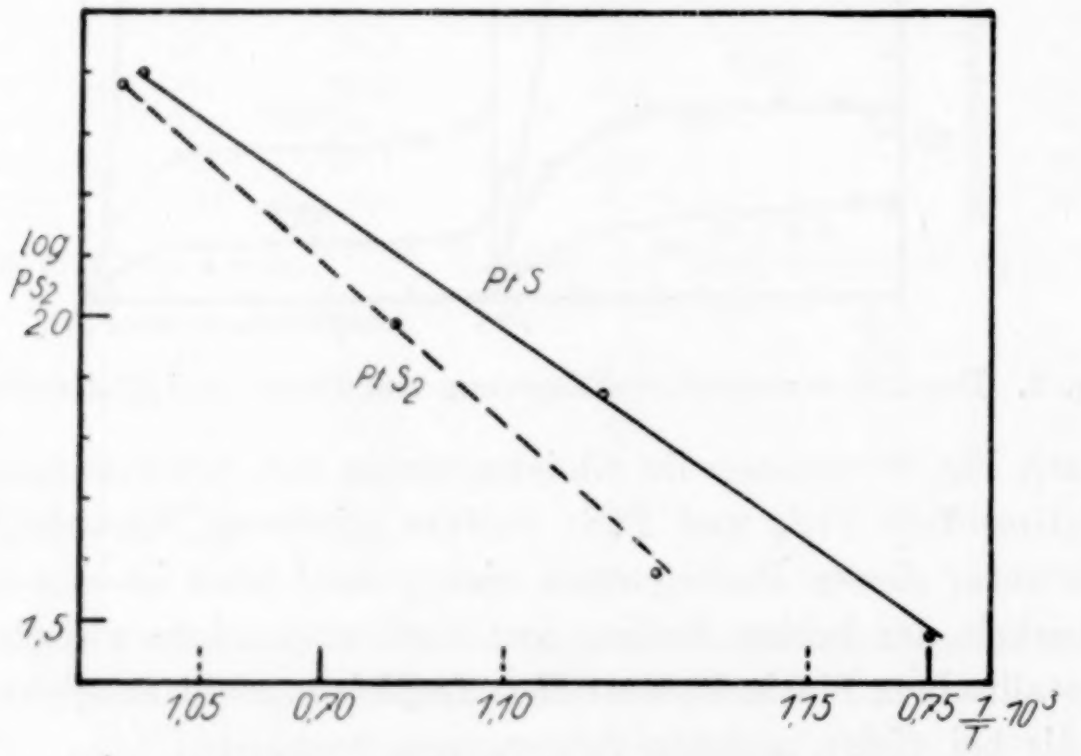


Fig. 4. Zersetzungsdruck von Plato- und Platisulfid
Die gestrichelten Abszissenwerte beziehen sich auf die PtS_2-Gerade, die ausgezogenen auf PtS

Wesentlich neu war gegenüber den genannten Autoren hier die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Drucke von der Zusammensetzung der Bodenkörper. Wenn man den Energieunterschied zwischen den Schwefelungsstufen des Platins mit 2, 1 und 0 Atomen Schwefel zu erfahren wünscht, ist es offenbar willkürlich, wenn man zur Berechnung eine beliebige p/t-Kurve ohne Kenntnis des Bodenkörpers herausgreift. Die Frage der Auswertung liegt hier vielmehr grund-

sätzlich völlig so, wie früher bei den Uranoxyden ausführlicher geschildert wurde[1]), d. h. man hat die logarithmierten Druckwerte zwischen den Grenzkonzentrationen PtS_2, PtS und Pt zu mitteln. In Tab. 3 ist dies geschehen und in Fig. 4 sind die Logarithmen der graphisch gemittelten und auf S_2 bezogenen Partialdrucke den reziproken Werten der absoluten Temperaturen zugeordnet.

Die Bedenken, die bei der Berechnung der Reaktionswärmen der Anwendbarkeit der Näherungsformel entgegenstehen, sind hier die gleichen, wie bei den Uranoxyden; wie man sieht (Tab. 3), sind aber auch hier die so erhaltenen Werte durchaus mit den nach VAN'T HOFF berechneten verträglich. Es scheint, daß der in der Näherungsgleichung vernachlässigte Faktor des Gliedes mit T klein ist[2]).

Für einen vorläufigen thermochemischen Vergleich der Bildungswärmen sind die nach Tab. 3 für Zimmertemperatur zur Zeit wahrscheinlichsten Werte mit der Verdampfungswärme von rhombischem Schwefel: $\underset{\text{gasf.}}{S_2} = 2\underset{\text{rhomb.}}{S} + 30$ kcal. umgerechnet:

$$\underset{\text{fest}}{PtS} + \underset{\text{rh.}}{S} = \underset{\text{fest}}{PtS_2} + 5\,\text{kcal.}$$

$$\underset{\text{fest}}{Pt} + \underset{\text{rh.}}{S} = \underset{\text{fest}}{PtS} + 16\,\text{kcal.}$$

Eine kalorimetrische Kontrolle dieser vorläufigen Werte ist notwendig und eine solche Untersuchung ist im Gang.

III. Zum thermischen Zerfall von Kupfersulfid

Sowohl hinsichtlich der Tensionskurven, wie hinsichtlich des Auftretens von Mischkristallen ergab sich ein befriedigender Anschluß an die früheren Erfahrungen; das Zustandsdiagramm konnte durch Berücksichtigung der Bodenkörper etwas vervollständigt werden.

Durch das Entgegenkommen von Herrn E. BIRK, Aussig a. E., standen uns auserlesen schöne Stücke von Kupferindig zur Verfügung, die nach hiesigen, von Herrn H. LÖFFLER ausgeführten Analysen fast völlig rein waren:

	Gef.	Ber. für CuS
Cu	66,51%	66,48%
S	33,52	33,52
Rückstand	0,23	
	100,26	

[1]) W. BILTZ u. H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 274, 285.

[2]) Versucht man den Faktor von T nach der KOPP'schen Regel aus den für Zimmertemperatur geltenden Atomwärmen herzuleiten, so kommt man zu ganz herausfallenden Werten für die Bildungswärmen.

Über die Schwefeltension dieses Minerals in Abhängigkeit von der Temperatur unterrichtet Fig. 5, in die auch die Ergebnisse von Preuner und von Allen und Lombard eingetragen sind. Als Ordinaten sind die Gesamtschwefeldrucke benutzt. Die beiden hiesigen Beobachtungsreihen liegen zwischen den beiden älteren; die Abweichungen bedeuten, wie man am einfachsten bei einer Auswertung mit der Näherungsgleichung sieht, thermochemisch nicht viel. Indessen sind derartige herausgegriffene Einzeltensionskurven ohne eine vollständige Durchmessung der Abhängigkeit der Drucke von der Zusammensetzung der Bodenkörper für die Beurteilung der gesuchten Affinitätsunterschiede, wie das vorliegende Beispiel wieder sehr deutlich zeigt, nicht von entscheidendem Wert. Die Bodenkörper-Konzentrationen wechselten während dieser Messungen; in welchem Maße, läßt sich aus den Angaben von Preuner und Allen und Lombard nicht entnehmen; von den hier beobachteten Tensionskurven läßt sich nur sagen, daß die linke der Fig. 5 sich auf einen höheren Schwefelgehalt bezieht als die rechte. Eine vollkommene Übereinstimmung solcher Tensionskurven kann grundsätzlich nicht erwartet werden, es sei denn, daß das Ideal eines zweiphasigen Bodenkörpers verwirklicht wäre, von dem freilich die Realsysteme oft weit entfernt sind.

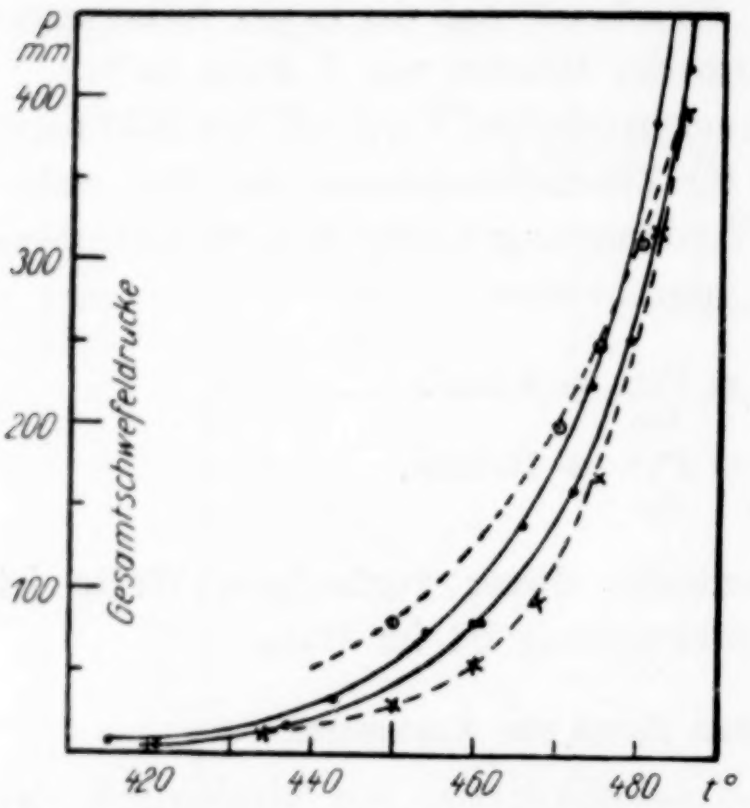


Fig. 5. Zersetzungsdrucke (Gesamtschwefeldrucke) des Cuprisulfides
⊙ Preuner und Brockmöller
× Allen und Lombard
● Verfasser

Die beiden Isothermen (Fig. 6) sind genau so aufgenommen wie die der Platinreihe. Die Druckeinstellungen machen hier keine Schwierigkeiten und sind innerhalb $^1/_2$ Stunde von beiden Seiten her zu erreichen. Zwischen der höchsten und der niedersten Schwefelungsstufe liegen feste Lösungen vor, deren Schwefeltensionen schon beträchtlich vor Erreichung der Konzentration $CuS_{0.5}$ bei den zunächst angewandten Temperaturen von 460 und 474° unmeßbar klein werden.

Der Verdacht, es möchte dieser auffällig steile Druckabfall dem Auftreten einer neuen Phase, etwa eines Cupri-Cuprosulfids entsprechen, ließ sich durch Verfolgung des Druckverlaufes bei höheren Temperaturen (vgl. dazu Fig. 6) beseitigen; von einer Druckunabhängigkeit ist bei diesen Temperaturen keine Rede, auch hier besteht der Bodenkörper aus einer Mischkristallphase. Zudem steht unsere

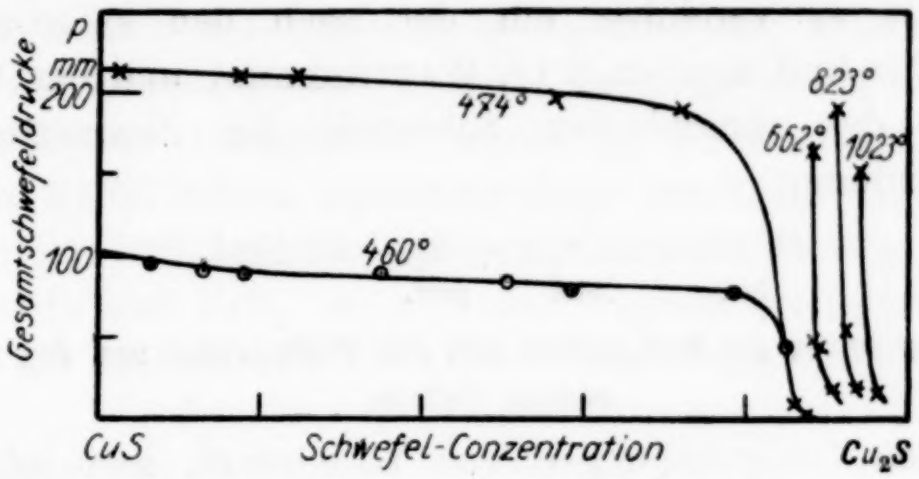


Fig. 6. Druckkonzentrationsdiagramm des Cuprisulfides

Grenzkonzentration sehr kleiner Schwefeldrucke, $CuS_{0,57}$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem ausführlich und ganz andersartig abgeleiteten Befund amerikanischer Autoren[1]), wonach sich die Löslichkeit von festem Cuprisulfid in festem Cuprosulfid bis zu eben diesem Mischungsverhältnisse verfolgen ließ.

Tabelle 4

Isothermer Abbau von Kupfersulfid

$t = 460^0$				$t = 474^0$			
CuS_x x	Gesamtdruck des Schwefels p mm	Teildruck p_{S_2}		CuS_x x	Gesamtdruck des Schwefels p mm	Teildruck p_{S_2}	
0,97	96	20		0,988	214	34	
0,94	90	19	$\bar{p}_{S_2} = 3$	0,913	211	34	$\bar{p}_{S_2} = 5$
0,91	89	19		0,877	211	34	
0,83	90	19	$Q_0 = 35$ kcal.	0,718	196	33	$Q_0 = 35$ kcal.
0,75	86	19	(NERNST)	0,640	190	33	(NERNST)
0,71	81	18		0,569	8	6	
0,61	79	18		0,563	2	1	
0,58	47	15					

Das Zahlenmaterial für Fig. 6 ist unter Verzicht auf die ausführliche Wiedergabe der Beobachtungswerte und der Einzelheiten der Berechnung in Tab. 4 zusammengestellt. Die Unterschiede zwischen Gesamtdrucken und S_2-Partialdrucken sind hier sehr groß. Die Mittelung der Druckwerte stieß hier auf dieselben Schwierigkeiten, wie

[1]) E. POSNJAK, E. T. ALLEN u. H. E. MERWIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916), 95.

seinerzeit bei U_3O_8; denn es konnte der untere Grenzwert der Drucke für Cu_2S als Bodenkörper in Ermangelung meßbarer Werte nur geschätzt werden. Aus diesem Grunde kann, abgesehen von sonstigen Bedenken, dem sich aus beiden Isothermen nach der Näherungsgleichung übereinstimmend zu 35 kcal. ergebenden Werte für die Zersetzungswärme Q_0 nur eine bescheidene Bedeutung zukommen. Immerhin ist er vereinbar mit der nach den kalorimetrischen Messungen für CuS und Cu_2S (v. Wartenberg) und der Verdampfungswärme des rhombischen Schwefels für Zimmertemperatur gültigen Gleichung:

$$4\,\underset{\text{fest}}{\text{CuS}} = 2\,\underset{\text{fest}}{\text{Cu}_2\text{S}} + \underset{\text{gasf.}}{\text{S}_2} - 38\ \text{kcal.}$$

IV. Zum Vergleiche der Platinsulfide mit den Platinoxyden und den Sulfiden anderer Metalle

Nach den Untersuchungen von L. Wöhler und seinen Mitarbeitern[1]) besitzen die Platinoxyde niederen und mittleren Sauerstoffgehalts, PtO und Pt_2O_3, einen höheren Dissoziationsdruck als PtO_2; sie zerfallen mithin beim Erhitzen in das Dioxyd und metallisches Platin. Bei den Sulfiden stuft sich die Affinität in viel normalerer Weise ab und ebensowenig treten hier Reaktionsverzögerungen auf, wie sie die Untersuchungen an Platinoxyden so äußerst erschwert hatten.

Was die Edelart des Platins betrifft, so bekräftigt freilich die Untersuchung der Sulfide, die u. a. schon bei den Oxyden zutage getretene Erfahrung, daß sie nämlich oft bei weitem überschätzt wird. Wenn man in der Handbuchliteratur noch ein Zitat findet, „Die Affinität des Schwefels zum Platin ist ganz unbedeutend“ und wenn auch in neuerer Zeit gelegentlich noch Versuche mißlangen, die Elemente zu vereinigen[2]), so widerspricht dies qualitativen Erfahrungen klassischer Beobachter und es kann nunmehr auch ziffernmäßig widerlegt werden:

$$\text{Pb} + \text{S} = \text{PbS} + 20\ \text{kcal.}\ (\text{Günther}),$$
$$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS} + 19\ \text{bis}\ 23\ \text{kcal.}\ (\text{Mixter};\ \text{Parravano, de Cesaris}),$$
$$\text{Pt} + \text{S} = \text{PtS} + \sim 16\ \text{kcal.}\ (\text{vgl. vorliegende Abhandlung}),$$
$$\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS} + 11\ \text{kcal.}\ (\text{Varet}),$$
$$2\,\text{Ag} + \text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 3\ \text{kcal.}\ (\text{Thomsen}).$$

[1]) L. Wöhler u. W. Frey, Z. Elektrochem. **15** (1909), 129; Fr. Becker, Diss. Darmstadt 1927.

[2]) K. Friedrich, Metallurgie **5** (1908), 593.

Ein Grammatom festen Schwefels verbindet sich hiernach mit Platin unter einer größeren Wärmeentwicklung als mit Quecksilber oder Silber und die Bildungswärme von PtS wird von der des Schwefeleisens und Schwefelbleis nur um etwa 20% übertroffen. Bei der Beurteilung der praktischen Entschwefelungsmöglichkeit dieser Verbindungen lediglich durch Erhitzen ohne Zuhilfenahme von Reagentien muß freilich der individuelle Zustand der Systeme beachtet werden; die Erhitzung von Bleisulfid und Eisensulfid auf Temperaturen merklicher Dissoziation würde zu Schmelzlösungen von Metall und Sulfid führen, und ferner liegen die Verhältnisse beim Entschwefeln von PtS_2 offenbar ganz anders und viel einfacher als beim Entschwefeln von FeS_2, wo sich das Magnetkies-Mischkristallgebiet zwischen die höchste und die tiefste Schwefelungsstufe einschiebt.

Hannover, *Technische Hochschule,*
Göttingen, *Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1930.

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. II.

Von H. v. Wartenberg und H. Werth

Mit 5 Figuren im Text

§ 10. Im Laufe der Fortsetzung dieser Arbeit[1]) wurde die Herstellung des Zirkonoxydofens durch Verbesserung der Röhrendarstellung vereinfacht. Das große Rohr zum Brennen der anderen wurde jetzt durch fünf aufeinandergeklebte Ringe ersetzt von 5 cm Höhe und 4 mm Wanddicke. Zu deren Herstellung wurde geschmolzenes ZrO_2 mit etwa 15% 6%igen Stärkekleisters vermischt und auf mit einer dreifachen Lage Filtrierpapier bewickelten Glasröhren mit der Hand aufgeknetet, gerollt und an den Seiten gerade beschnitten. Nach dem Trocknen ließen sie sich leicht vom Glasrohr abziehen und wurden im Fletcherofen mit direkter Gasflamme bei etwa 1600° gebrannt. Durch die Trennung in Einzeltrommeln wurden die Längsrisse vermieden. Für die Ofenrohre wurden 120 g ZrO_2 (geschmolzen) mit 17 g 6%igem Stärkekleister vermischt und ebenso auf mit Papier bewickelte Glasröhren aufgeknetet und in senkrechter Lage getrocknet und später gebrannt.

Für die Eichung des Mikropyrometers stand jetzt eine von der PTR geeichte Wolframbandlampe zur Verfügung, mit der genau die alten Werte für die Eichung gefunden wurden wie früher, so daß die Temperaturskala einwandfrei erscheint. Wir halten daher auch unsere früheren Temperaturangaben über die Systeme CaO bzw. Al_2O_3–ZrO_2 voll aufrecht gegenüber den Zahlen und der Bemerkung von Herrn Ruff[2]). Dieser schmolz im offenen Tiegel mit der C_2H_2–O_2-Flamme, maß also unter keinen Umständen wahre, sondern schwarze Temperaturen. Dadurch, daß sein Pyrometer durch Schmelzen einiger Normalsubstanzen in demselben Ofen geeicht wurde, wurde die Differenz nur verkleinert, nicht beseitigt. Sie wäre dies nur, wenn alle Oxyde dasselbe Reflexionsvermögen hätten. Wir hätten uns dann nicht die Umstände zu machen brauchen, einen wenigstens beinahe schwarzen Körper mit unserem Ofen herzustellen. In der Tat sind

[1]) Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 349.

[2]) Ruff, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 219.

daher auch die Temperaturen von Herrn RUFF um 100—200° niedriger, die Form und Deutung der Diagramme aber dieselbe.

§ 11. Bei den folgenden Systemen wurden, um die teilweise beträchtlichen Veränderungen der Mischungen durch Verdampfung zu berücksichtigen, stets Analysen der fertig beobachtetən Häkchen gemacht, indem 3—4 solche Häkchen im verchromten Stahlmörser[1]) gepulvert und in üblicher Weise analysiert wurden. Da 3—4 Häkchen genommen werden mußten, entsprachen die an den einzelnen Häkchen beobachteten Temperaturen nicht genau der analysierten Zusammensetzung, indem bald mehr, bald weniger verdampft war. Infolgedessen streuen die Temperaturwerte etwas, was durch Striche angedeutet ist in den Diagrammen. Sämtliche Mischungen wurden erst mit Stärkekleister zu Stäbchen geformt und an der Knallgasflamme geschmolzen, dann im Diamantmörser gepulvert, und neue Häkchen geformt, um möglichst innige Mischungen zu haben.

§ 12. BeO—ZrO_2 (Fig. 1). Das BeO war als chemisch rein von de Haën bezogen. Sein Schmelzpunkt wurde von RUFF[2]) im Kohlenofen zu 2525° bestimmt oder mit der heutigen optischen Konstanten 14 320 : 2585°. Wir fanden 2570°. Die Verdampfung war geringfügig. Für die Analyse wurde mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen, mit NaOH das Zr gefällt, mit HCl angesäuert und mit NH_4OH das Be gefällt.

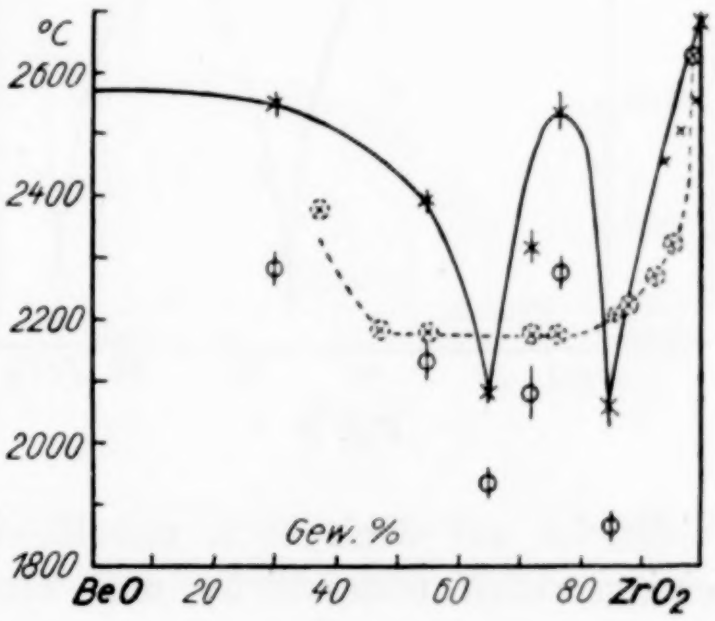


Fig. 1

Kürzlich hat RUFF[3]) dasselbe System durch Niederschmelzen im C_2H_2–O_2-Gebläse untersucht mit den durch punktierte Kreise in der Fig. 1 angegebenen Resultaten, die offenbar gar nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmen. Er „schmolz" seine Stäbchen „an" und macht auf die Verdampfung des BeO aufmerksam. Da unsere Analysen erst nach den Schmelzversuchen gemacht sind, kommt bei uns ein Fehler durch Verdampfung nicht in Frage und ebensowenig sind die einwandfrei vielfach beobachteten höheren Schmelzpunkte

[1]) Vgl. v. WARTENBERG, Strelczyk & Borris Chem. Fabrik 1928, S. 617.
[2]) RUFF, Z. anorg. Chem. **82** (1913), 377.
[3]) RUFF, EBERT u. STEPHAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 221.

sowie besonders das ausgeprägte Maximum, das 500° höher liegt als das eutektische Gebiet Ruff's[1]), auf Versuchsfehler zurückzuführen. Die Analysenmethode nach R. J. Meyer-Hauser[2]) gibt unseres Erachtens nach keine Möglichkeit zur Erklärung der Differenz, da die eventuellen Fehler keine Maxima hervorbringen können. Wir haben durch den Hinweis auf die Schwierigkeit der Analyse nachträglich künstliche Gemische aus auf 2000° erhitztem ZrO_2 und BeO nach unserer Methode untersucht und keine Abweichungen zwischen Analyse und Synthese feststellen können, die größer als $\pm 2\%$ waren.

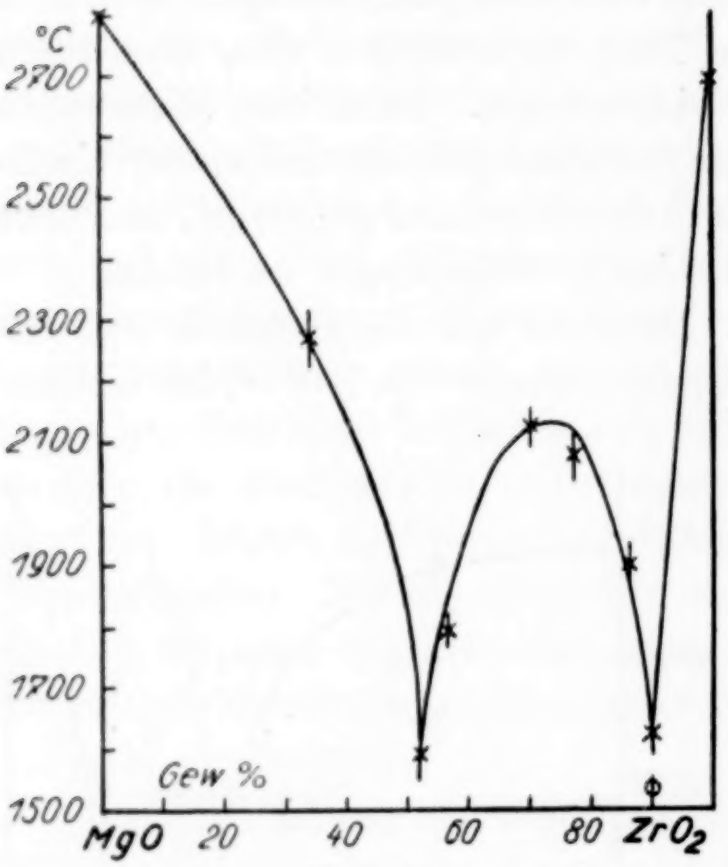


Fig. 2

Eine größere Genauigkeit ist aber nicht erforderlich, da weder die Schmelzpunktsbestimmung selbst, noch die Probenzusammensetzung aus mehreren Schmelzstäbchen eine solche Genauigkeit notwendig machen. Die Einzelpunkte[3]) des Diagramms sind mindestens an je 5 Häkchen beobachtet, die Streuung ist gering. Es existiert offenbar nur eine Verbindung $3BeO\,2ZrO_2$ mit 23,2% BeO. Die außerhalb der eutektischen Temperatur liegenden Erweichungspunkte sind mehrfach beobachtet und beruhen vielleicht auf doch noch unvollkommener Mischung. Es ist ja einigermaßen erstaunlich, daß überhaupt mit dieser primitiven Methode des Geradestreckens der Häkchen bei anderen Systemen die eutektischen Linien so gut herauskommen.

§ 13. $MgO—ZrO_2$ (Fig. 2). Der Schmelzpunkt von MgO wird von Kanolt[4]) zu 2800° angegeben, was eigentlich auch noch auf die neue Temperaturskala umgerechnet werden müßte. Da es aber nach Ruff[5])

[1]) Ruff, Ebert u. Stephan, l. c.

[2]) Nach R. J. Meyer-Hauser, Analyse seltener Erden. Stuttgart 1912, S. 43.

[3]) Die an dem ZrO_2-Ende liegenden 3 Werte stammen von Ruff. Z. anorg. Chem. 97 (1916), 82.

[4]) Kanolt, Z. anorg. Chem. 85 (1914), 1.

[5]) Ruff, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 147.

bei 2800° siedet, ist dieser Schmelzpunkt kaum sehr genau. In der Tat störte die Verdampfung bei der Aufnahme des Diagramms sehr empfindlich. Die Analysen zeigten bis zu 20% zu wenig MgO gegenüber der Synthese. Zur Analyse wurde mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen, mit NH_4Cl versetzt und mit NH_4OH das $Zr(OH)_4$ gefällt, MgO aus der Differenz bestimmt. Das Diagramm weist zunächst auf eine Verbindung hin, die $MgOZrO_2$ entspricht mit 24,8% MgO. Dies stimmt mit dem Resultat von RUFF[1]) überein, der bei Mischungen über 50 Molproz. MgO, d. h. über die eben genannte Verbindung hinaus, freies MgO am Debyediagramm nachweisen konnte, bei ärmeren nicht. Dagegen zeigen sich bei uns keine Anzeichen für die RUFF'sche Verbindung $2MgO\,3ZrO_2$ mit 17,8% MgO. Als möglicher Fehler der Untersuchungsmethode werden 5 Molproz. angegeben, d. h. noch bis 21% MgO als zulässig erachtet. Das nähert sich schon mehr dem von uns beobachteten Wert von 23%, der gerade zwischen beiden Formeln liegt. Wir möchten hier keine Entscheidung treffen, sondern nur die Existenz einer Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $MgOZrO_2$ feststellen.

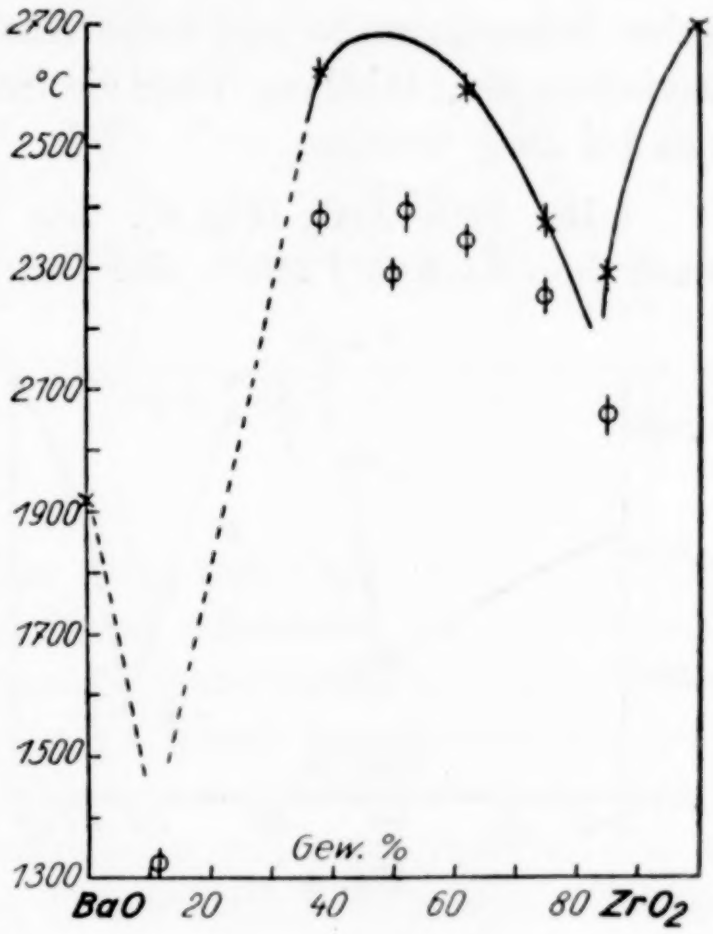


Fig. 3

§ 14. BaO—ZrO_2 (Fig. 3). Der Schmelzpunkt von BaO ist zu 1923° bestimmt von SCHUMACHER[2]). Das gewöhnliche, mit $BaCO_3$ verunreinigte BaO schmolz schon im Teclubrenner. Die Herstellung der Stäbchen war schwierig, da mehr als 55% BaO enthaltende Mischungen nach dem Sintern zerrieselten, offenbar infolge der Anwesenheit freien BaO. In der Tat fand TAMMANN[3]), daß bei Mischungen

---

[1]) RUFF u. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 35.

[2]) SCHUMACHER, Journ. Am. Chem. Soc. **48** (1926), 396.

[3]) TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 75.

im festen Zustand bei 300° C sich die Metazirkonatbildung ($BaOZrO_2$ mit 55% BaO-Gehalt) durch Wärmeentwicklung bemerkbar mache. Auch unser Diagramm zeigt zweifellos die Existenz dieser Verbindung sowie das zugehörige Eutektikum. Jeder Punkt entspricht mindestens sechs Einzelbeobachtungen. Zur Analyse wurde mit HCl gekocht, mit H_2SO_4 das $Ba^{..}$, mit NH_4OH das $Z^{....}$ gefällt. Für die Werte über 55% Ba mußten die Stäbchen mit Bakelit geklebt werden. Es ließen sich gerade noch die Erweichungspunkte beobachten, aber keine Schmelzpunkte und keine Analysen mehr machen infolge des Zerfallens der Stäbchen. Über die Erweichungspunkte überhaupt gilt das bei BeO Gesagte.

§ 15. $SrO—ZrO_2$ (Fig. 4). Der Schmelzpunkt von SrO beträgt nach SCHUMACHER[1]) 2430°. Zur Formung der Stäbchen wurde Karbonat benutzt. Trotzdem war sie aber schwierig, weil die Stäbchen im Knallgasgebläse nicht zum Sintern zu bringen waren. Es wurden infolgedessen die möglichst fein gepulverten Substanzen auf das innigste gemischt und mit Bakelit zu Häkchen geformt. Da das SrO sich stark verflüchtigte, wurden mehrere Häkchen nach Bestimmung des Schmelzpunktes analysiert durch Aufschluß mit Natriumbisulfat und Bestimmung des Zr als Hydroxyd, des Sr als Sulfat. Jeder Strich der Tabelle entspricht mindestens sechs Einzelmessungen. Wie beim CaO und BaO existiert wiederum die Verbindung $SrOZrO_2$, die auch sonst bekannt ist[2]). Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde nicht erreicht. Die bei den Messungen erreichten Temperaturen sind in der Figur durch den punktierten Strich dargestellt, bei dem die Verbindung weder schmolz noch erweichte. Es blieb ein gebogenes überaus hartes Häkchen zurück. Auffälligerweise ist also im Gegensatz zu den Mischungen mit CaO und BaO die SrO-Verbindung abnorm schwer schmelzbar.

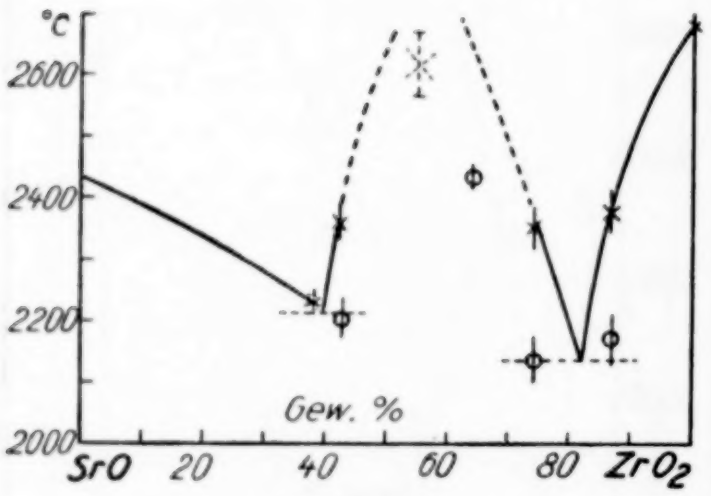


Fig. 4

[1]) SCHUMACHER, l. c.

[2]) R. I. MEYER u. O. HAUSER, Analyse der seltenen Erden. (Stuttgart 1912) S. 141.

§ 16. Cr_2O_3—ZrO_2 (Fig. 5). Das Cr_2O_3 machte durch seine leichte Verdampfung die größten Schwierigkeiten. Es wurde zuerst ein chemisch reines Präparat von KAHLBAUM benutzt, dann ein offenbar gänzlich alkalifreies Präparat, das durch Erhitzen von $(NH_4)_2CrO_4$ hergestellt wurde. Die Analyse der Schmelzmischungen erfolgte durch Aufschluß mit Na_2O_2 im Nickeltiegel, Kochen mit Wasser, wobei $Zr(OH)_4$ ausfiel, Reduktion des Chromates und Fällen des $Cr^{\cdots}$ mit Na_2S. Die bisher angegebenen Schmelzpunkte des Cr_2O_3 sind unzweifelhaft viel zu niedrig. KANOLT[1]) schmolz es in einem Wolframtiegel im Kohlevakuumofen bei 1920°. RUFF[2]) hatte so 2080° (nicht umgerechnet) gefunden auch im Kohleofen, aber schon die partielle Reduktion erkannt. In der Tat läßt sich Cr_2O_3 bei diesen hohen Temperaturen sehr leicht bis zu Metall reduzieren. Um dies zu zeigen, wurde durch einen Tubus eines 5-Liter-Glasballons ein mit einem längeren Cr_2O_3-Stäbchen versehener Glasstab verschiebbar angebracht und ihm gegenüber ein Quarzröhrchen mit Funkenvorrichtung. Der Ballon wurde nun mit H_2 ausgespült und nach Spielenlassen der Funken Sauerstoff durch das Quarzröhrchen eingeleitet. Die entstehende spitze, umgekehrte Flamme wurde auf das Cr_2O_3-Stäbchen gelenkt, wobei dieses unter lebhafter Rauchbildung an der Spitze in einen Tropfen geschmolzenen Cr verwandelt wurde. Bei so leichter Reduktion ist es klar, daß KANOLT und RUFF teilweise reduziertes Cr_2O_3 geschmolzen haben, und es liegt nach Analogie mit dem relativ leicht schmelzbaren Fe_3O_4 nahe, auch eine ähnliche, wenigstens teilweise Reduktion zu Cr_3O_4 anzunehmen. In unserem Ofen in oxydierender Atmosphäre ließ sich der Schmelzpunkt nicht bestimmen, da von 2000° an die Verdampfung stark wurde und bei 2300° so heftig, daß das Stäbchen rasch verschwand und oben und unten aus dem Ofen grüne Rauchwolken austraten. Man kann also nur sagen, daß der Schmelzpunkt sicher über 2200° liegt. Infolge dieser starken Ver-

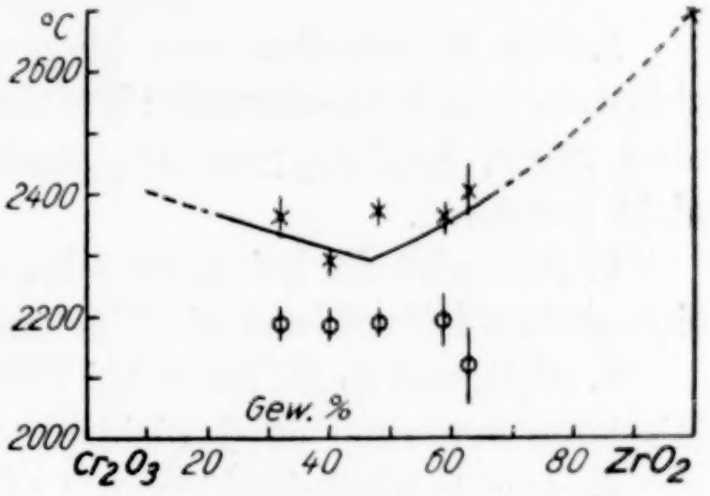


Fig. 5

[1]) KANOLT, Z. anorg. Chem. **85** (1914), 1.
[2]) RUFF, Z. anorg. Chem. **82** (1913), 373.

dampfung ließen sich die Mischungen über 70% Cr_2O_3 nicht mehr beobachten (die anderen Punkte im Diagramm beruhen auf mindestens etwa zehn Einzelmessungen) und ebenso wegen der zu hohen Temperaturen nicht unter 40%. Das Diagramm zeigt, daß Cr_2O_3 ähnlich wie Al_2O_3 keine Verbindung mit ZrO_2 eingeht.

Als Resultat dieser bisherigen Untersuchungen kann man somit zusammenfassen:

1. Die Erdalkalien und Magnesia bilden unzweifelhaft Metazirkonate vom Schmelzpunkt: $MgOZr_2$ 2130°, $CaOZO_2$ 2550°, $BaOZrO_2$ etwa 2700°, $SrOZrO_2 > 2700°$. Andere Verbindungen sind von uns nicht gefunden.

2. BeO gibt die bei 2550° schmelzende Verbindung $3BeO\,2ZrO_2$, eine andere ist von uns nicht gefunden.

3. Al_2O_3 und Cr_2O_3 geben bei 1900° bzw. 2200° Eutektika bei einer Mischung von rund 50 Gewichtsprozent und keine Verbindungen.

4. Der Schmelzpunkt von Cr_2O_3 liegt in oxydierender Atmosphäre sicher über 2200°. Die bisher angenommenen Schmelzpunkte sind infolge partieller Reduktion zu niedrig. Der Dampfdruck des Cr_2O_3 überschreitet unterhalb seines Schmelzpunktes 1 Atm.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für Beihilfe zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, *Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1930.

Über die Beschleunigung der Glasversilberung mit Zinnchlorür

Von H. von Wartenberg

(Nach Versuchen von Wollenberg, A. Müller und Bobjak)

§ 1. Erfahrungsgemäß[1]) läßt sich die Abscheidung eines Silberspiegels auf Glas dadurch wesentlich erleichtern und verbessern, daß man das Glas vorher mit einer sehr verdünnten Lösung von $SnCl_2$ benetzt und dann wieder abspült. Alle Erklärungen für diesen ziemlich unbekannten Kunstgriff gehen auf die reduzierenden Eigenschaften des $SnCl_2$ zurück, entweder mittels eines permutitartigen Austauschs in der Glaswand oder bloßer Adsorption. Erstaunlich erschien dabei nur, daß auch das Trocknen des Glases nach diesem „Beizen", das Auskochen mit Wasser oder gar HNO_3 den Effekt nicht wesentlich vermindert.

§ 2. Daß ein permutitartiger Austausch nicht in Frage kommt, ergibt sich daraus, daß auch bei Quarzglas das Beizen die Versilberung wesentlich fördert, obgleich hierbei nichts ausgetauscht werden kann. Daß die reduzierenden Eigenschaften des $SnCl_2$ nicht in Betracht kommen, ging daraus hervor, daß auch mit Chlor- oder Bromwasser behandelte, später durch Kochen oder Luftdurchblasen von Cl_2 oder Br_2 befreite etwa 0,1—1%ige Zinnchlorürlösungen ebenso wirksam waren als frische. In der Tat werden ja $SnCl_2$-Lösungen von dieser Verdünnung schon durch die gelöste Luft oxydiert und sind völlig hydrolysiert zu SnO_2-Sol. Diese Versuche beweisen, daß die $SnCl_2$-Lösungen nur als einfach herzustellende SnO_2-Sole wirken und das entscheidende beim Beizen eine Adsorption von SnO_2 ist, welche die Silberausscheidung befördert.

Nach Kohlschütter[2]) ist der Mechanismus der Spiegelbildung aus ammoniakalischen Silberlösungen durch Reduktionsmittel der, daß erst das reichlich vorhandene Ag_2O adsorbiert wird von der Wand

---

[1]) Vgl. z. B. Naturwissenschaften **10** (1922), 117. Englisches Symposion über Glasversilberung.

[2]) Kohlschütter, Lieb. Ann. **387** (1912), 112.

und erst dort reduziert wird zu Ag. Es erscheint möglich, daß durch vorherige Adsorption von SnO_2 die Ag_2O-Adsorption und damit die Verspiegelung befördert werden kann, und ferner, daß auch andere Kolloide eine ähnliche Wirkung ausüben.

§ 3. Um diese Konsequenzen zu prüfen, wurden Reagenzgläser (gewöhnliches Thüringer Glas) mit andern Kolloiden behandelt, nochmals gut ausgespült und mit der Böttger'schen Versilberungslösung (Reduktor Weinsäure) verspiegelt, immer in Parallelversuchen mit ungebeizten, nur gut mit HNO_3 ausgekochten und gewässerten Gläsern. Die Reihenfolge der Wirksamkeit wurde nach der Schnelligkeit beurteilt, mit der der Spiegel erschien. Wenn die Verspiegelung erst nach einer oder einigen Viertelstunden einsetzte, war sie immer fleckig und schlecht.

§ 4. Bei der amphoteren Natur des SnO_2, das je nach der sauren oder alkalischen Peptisation positiv oder negativ geladen ist[1]), und einen bald mehr hydrophilen, bald mehr hydrophoben Charakter hat, war nicht vorauszusehen, welche Kolloide sich gegenüber dem negativen hydrophilen Ag_2O ähnlich verhalten würden. Es wurden daher eine Reihe solcher nach den üblichen Methoden durch Hydrolyse und Dialyse dargestellt, teils auch die Salze direkt verwendet. Bei SnO_2 wurden die entstehenden Gallerte durch HCl oder NaOH peptisiert und der Ladungssinn durch Überführungsversuche festgestellt. Die Gläser wurden 5 Min. mit den Lösungen in Berührung gelassen und dann gut ausgespült. Die Lösungen nehmen in ihrer Wirksamkeit etwa in folgender Reihenfolge ab:

> $SnCl_2$ 0,1%; TiO_2 0,1%; SnO_2 0,1% alkal.; ZrO_2 0,2%; ThO_2 0,1%; $Th(NO_3)_4$ 0,1%; $Zr(NO_3)_4$ bis 0,004%; Methylenblau 0,5%; SiO_2 2%; SnO_2 0,3% sauer; $TiCl_4$ 0,02%; Wasser.

Bei verschiedenen Beobachtern änderte sich in manchen Punkten die Reihenfolge. Offenbar spielten Temperatur und Herstellungsfragen eine beträchtliche Rolle. Besonders erwies sich einmal $Zr(NO_3)_4$ auch $SnCl_2$ überlegen, ohne daß die Versuche später reproduziert werden konnten. Die Konzentrationen waren ziemlich nebensächlich. Fe_2O_3, Al_2O_3, V_2O_5 waren wirkungslos. Bei allen anderen war der Effekt aber unverkennbar und besonders in den bei nur 18° Raumtemperatur angestellten Versuchen gelang die Versilberung stets gegenüber den mit bloßem Wasser behandelten Gläsern, die erst nach

---

[1]) Freundlich, Kapillarchemie 1923. S. 863.

Stunden einen schwachen und fleckigen Spiegelansatz zeigten, da diese unbeeinflußte Versilberung erst gut bei 20—25° geht.

Mit voller Sicherheit geht jedenfalls auch aus diesen Versuchen hervor, daß das Wirksame des Beizens nicht die Adsorption eines Reduktionsmittels, sondern eines Kolloides ist, an dem das Ag_2O gleichmäßiger und reichlicher adsorbiert wird. Im Zusammenhang damit finden DUMANSKI und SCHERSCHNEW[1]), daß bei der Herstellung von Ag-Solen durch Reduktion mit Ameisensäure durch Zusatz von SnO_2- und SiO_2-Solen das Ag-Sol einheitlicher und stärker dispers auftritt.

§ 5. Ebenso wie die Versilberung, wird die Vergoldung durch vorheriges Beizen mit 0,1%iger $SnCl_2$-Lösung stark befördert. Zum Vergolden dienten alkalische Goldlösungen mit Acetaldehyd als Reduktor (BÖTTGER). Der Handelsaldehyd mußte aber bei 20—22° über $CaCl_2$ destilliert werden, so daß ein Produkt von 0,796 spez. Gewicht entstand. Man macht sich drei Lösungen:

I. $AuCl_3$ mit 1 g Au in 100 H_2O;
II. NaOH mit 6 g NaOH in 100 H_2O;
III. 0,2 g Glukose, 12,0 cm³ 95-Alkohol, 12,0 cm³ Wasser, 0,1 cm³ Acetaldehyd 0,796.

Die Gläser werden mit 0,8 Teilen III ausgeschwenkt und eine Mischung von 16 Teilen I und 4 Teilen II hinzugegossen. Der Spiegel erscheint nach 5 Min. und erreicht seine maximale Stärke erst nach 5—7 Stunden bei 20°. Beizen mit $SnCl_2$ beschleunigt diesen Vorgang auf eine Stunde. Ähnlich wirkte eine kolloide Ag_2O-Lösung, dagegen nicht eine solche von ZrO_2 oder $Zr(NO_3)_4$.

Nicht wirksam war das Beizen beim Verkupfern von Glas mit Hydrazinsulfat als Reduktor, anscheinend, weil dabei bei etwa 100° gearbeitet werden muß, um den Spiegel rasch erscheinen zu lassen.

Zusammenfassung

Die beschleunigende Wirkung des Beizens von zu versilbernden Gläsern mit $SnCl_2$-Lösung beruht auf einer die Ag-Abscheidung befördernden Adsorption von SnO_2-Sol. Andere Kolloide vermögen ähnliches zu leisten. Auch die Vergoldung von Glas kann mit $SnCl_2$ beschleunigt werden.

[1]) DUMANSKI u. SCHERSCHNEW, Chem. Zbl. **1929**, I, 1668.

Danzig-Langfuhr, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1930.

Über das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endproduktes der Actiniumzerfallsreihe

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn F. Lotze)

Von A. v. Grosse

Die Tatsache, daß die obengenannte Arbeit des Herrn F. Lotze[1]) in den letzten Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission[2]) aufgenommen worden ist, veranlaßt uns jetzt zur seiner Zeit nicht unbedingt notwendig erscheinenden Veröffentlichung einer Kritik dieser Arbeit.

Herr Lotze berechnet durch Analyse der von T. W. Richards und O. Hönigschmid und ihren Mitarbeitern ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von „radiogenem“ Blei für das Atomgewicht des Actiniumbleis den Wert

$$AcD = 207$$

und erhält daraus weiter[3]) für das Protactinium, das langlebige radioaktive Isotop des Elements 91, die Zahl

$$Pa = 231.$$

Seine auf Grund experimenteller Tatsachen errechneten Zahlen wären die erste Stütze für diese theoretisch[4]) wahrscheinlichsten Werte der beiden Atomgewichte, sie beruhen aber, wie im folgenden dargelegt werden soll, auf unbewiesenen Annahmen.

Herr Lotze setzt bei seiner Berechnung das Mengenverhältnis von AcD und RaG im Uranblei gleich dem sogenannten Abzweigungsverhältnis der Actiniumreihe zur Uran-Radiumreihe.

Dies ist, ohne weiteres, nur dann zulässig, wenn die Ac-Reihe eine Zweigreihe der U-Ra-Reihe darstellt. Aber in diesem Falle kann das Atomgewicht von AcD von vornherein nur den Wert +206

---

[1]) F. Lotze, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 213.

[2]) Deutsche Atomgewichts-Kommission, Ber. **63** (1930), 13.

[3]) F. Lotze, Naturwissenschaften **16** (1928), 558.

[4]) K. Fajans, Radioaktivität (1922), 52; A. S. Russell, Phil. Mag. (6) **46** (1923), 642.

oder +210 haben, je nachdem ob die Ac-Reihe von Uran II oder Uran I abzweigt.

Ist dagegen die Ac-Reihe unabhängig von der U-Ra-Reihe, so können die beiden Verhältnisse nur dann gleich gesetzt werden, wenn zusätzlich die willkürliche und a priori wenig wahrscheinliche[1]) Annahme gemacht wird, daß die Zerfallskonstanten des Actinourans Stammvater der Ac-Reihe) und des Uran I gleich sind. Da Herr Lotze bei seiner Berechnungsart notwendigerweise diese letzte Annahme machen muß, können seine Werte nur als Zufallsergebnis angesehen werden.

Die bisher einzige experimentelle Tatsache, die den Wert +207 für AcD wahrscheinlich macht, ist das von F. W. Aston[2]) aufgenommene Massenspektrum des Uranbleis. Es möge bei dieser Gelegenheit der Wunsch ausgesprochen werden, daß diese Aufnahme nach dem Vorbild von F. W. Aston, mit einem Präparat wiederholt werde, das von Thorblei und gewöhnlichem Blei möglichst frei ist.

[1]) Vgl. L. Meitner, Naturwissenschaften **14** (1926), 719; K. Fajans, Phys. Z. **14** (1913), 950.

[2]) F. W. Aston, Nature **123** (1929), 313.

Berlin, *den 15. Februar 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1930.

Zur Frage des Atomgewichts des Actiniumbleis

(Erwiderung auf A. v. Grosse's Kritik meiner Arbeit „Über das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endprodukts der Actiniumzerfallsreihe")

Von Franz Lotze

In meiner vor etwa $2^1/_2$ Jahren verfaßten Arbeit über das Atomgewicht des Actiniumbleis[1]) setzte ich das Verhältnis AcD : RaG gleich dem sogenannten Abzweigungsverhältnis, wobei ich einen genetischen Zusammenhang der Actinium- und Uranreihe annahm. Diese Annahme, die mir die Konstanz des Abzweigungsverhältnisses am besten zu erklären schien, stützte sich vor allem auf die Ausführungen in St. Meyer und E. Schweidler, „Radioaktivität", 2. Auflage, 1927. Der gefundene Wert 207 für das Atomgewicht des AcD schien in Anbetracht der von St. Meyer und A. Smekal erwogenen Möglichkeit der Abspaltung eines α-Isotops der Masse 3 (E. Rutherford's X_3) bei der Abzweigung der Actiniumreihe nicht von vornherein gegen einen solchen Zusammenhang zu sprechen.

Inzwischen haben sich diese Voraussetzungen z. T. geändert, und ich gebe heute Herrn v. Grosse darin recht, daß es nicht ohne weiteres erlaubt ist, das Mengenverhältnis der stabilen Endprodukte der beiden Zerfallsreihen gleich dem sogenannten Abzweigungsverhältnis zu setzen.

Dieses wäre, wenn man einen genetischen Zusammenhang außer Betracht läßt, nur unter der Voraussetzung erlaubt, daß die Zerfallskonstante des hypothetischen Mutterelementes der Actiniumreihe von derjenigen des Mutterelementes der Uranreihe nicht beträchtlich verschieden ist. Eine vollständige Gleichheit wäre nicht erforderlich, da sich geringere Unterschiede bei der angewandten Rechenmethode im Endresultat nicht bemerkbar machen würden.

Daß aber diese Voraussetzung erfüllt ist, darauf weist die relativ enge Übereinstimmung der einzelnen Endwerte meiner Berechnungen untereinander hin. Wären die Zerfallskonstanten der

---

[1]) F. Lotze, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 213—221.

beiden Mutterelemente sehr verschieden, so müßten wegen des verschiedenen absoluten Alters der betrachteten Mineralien (1500 bis 400 Millionen Jahre) erheblichere Unterschiede des AcD : RaG-Verhältnisses bestehen.

Über die wirklich vorhandenen Unterschiede läßt sich auf Grund der in der nachstehenden Tabelle unter Annahme verschiedener prozentualer Anteile von AcD berechneten Atomgewichtswerte folgender Anhalt gewinnen.

Unter Annahme verschiedener Prozentgehalte AcD berechnete Atomgewichtswerte von AcD

Anteile von AcD in %	1%	2%	3% [1])	4%	5%	6%	7%
1. Cleveit (Saetersdalen)	208,19	206,93	206,68	206,53	206,42	206,33	206,30
2. Bröggerit (Raade). . . .	210,4	208,31	207,65	207,164	206,91	206,78	206,67
4. Uraninit) (Süddakota) .	210,88	208,47	207,66	207,27	206,98	206,84	206,805
5. Uraninit (Sinjaja-Pala)	213,82	208,91	207,95	207,48	207,17	206,97	206,79
6. Pechblende (Morogoro) . .	210,51	208,06	207,41	207,13	206,73	206,69	206,55
7. Pechblende (Katanga) . .	210,8	208,4	207,6	207,2	206,96	206,8	206,69
Mittelwerte:	210,77	208,18	207,49	207,13	206,86	206,73	206,63

Wollte man die auftretenden Abweichungen der Atomgewichtswerte von deren Mittelwert allein auf Unterschiede des AcD : RaG-Verhältnisses zurückführen, so wären die sich ergebenden Abweichungen des AcD-Prozentsatzes vom zugrundegelegten Wert 3% oder 4% nur beim ersten Mineral + 3%, bei den anderen weniger als ± 1%. Ob aber die Abweichungen wirklich auf Unterschiede des AcD : RaG-Verhältnisses und somit auf Unterschiede der Zerfallskonstanten der Mutterelemente zurückgehen, wäre daraus zu entscheiden, ob sie in Beziehung zum Alter des Minerals stehen. Eine solche Beziehung ist jedoch nicht zu erkennen. Die Abweichungen werden darum zum größten Teil in den Ungenauigkeiten der Analysen-

[1]) Die geringen Abweichungen der Werte dieser Kolumne von den in meiner Arbeit [Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 219] angegebenen erklären sich aus der Berücksichtigung des Mineralalters bei der Berechnung von ThD und der Verwendung der Verhältnisse der Atomanzahlen statt der Gewichtsverhältnisse.

werte ihre Ursache haben. Bei dem ersten, relativ thoriumreichen Mineral mag hinzukommen, daß der angenommene Prozentgehalt ThD nicht dem Thoriumgehalt entspricht.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des hypothetischen Actinourans kann bei dieser Sachlage nicht als sehr erheblich von derjenigen des Urans verschieden vermutet werden. Der von A. S. Russell[1]) angenommene Wert von etwa $8 \cdot 10^9$ Jahren für die Halbwertszeit des Actinourans I würde hiermit noch im Einklang stehen.

Auf Grund dieser Erwägungen erscheint eine Gleichsetzung von Abzweigungsverhältnis und AcD : RaG-Verhältnis nicht als willkürliche Annahme, sondern als im Einklang mit empirischen Tatsachen stehend.

Ich bin mir bewußt, daß in Anbetracht des relativ dürftigen für eine Berechnung heute zur Verfügung stehenden Materials mein Ergebnis jedoch nicht als ein bündiger Beweis für die Folgerung angesehen werden darf, daß das Atomgewicht des AcD gleich 207 sei. Es darf m. E. jedoch wohl als eine sich auf experimentelle Tatsachen gründende Stütze desselben gelten.

---

[1]) A. S. Russell, Phil. Mag. (6) **46** (1923), 642.

Göttingen, *Geologisches Institut der Universität, 1. April 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1930.